



**Bernardo Ramos
Batista Monteiro**

Argilas aniónicas multifuncionais

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Isabel Maria de Sousa Gonçalves, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação do Doutor Martyn Pillinger, investigador Auxiliar do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT, do FSE e do
do POCI-2010 no âmbito do III Quadro
Comunitário de Apoio.

Dedico este trabalho à Cláudia, pelo seu inesgotável apoio e companheirismo,
e ao meu irmão e aos meus pais, pelo seu apoio incondicional.

o júri

presidente

Doutor Henrique Manuel Morais Diz

professor catedrático do Departamento de Economia Gestão e Engenharia Industrial da Universidade de Aveiro

Doutor Carlos José Crispim Romão

professor catedrático do Instituto de Tecnologia Química e Biológica da Universidade Nova de Lisboa

Doutor Joaquim Carrasqueiro Marçalo de Almeida

investigador principal do Instituto Tecnológico e Nuclear

Doutor João Carlos Matias Celestino Gomes da Rocha

professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Filipe Alexandre Almeida Paz

investigador auxiliar do CICECO da Universidade de Aveiro

Doutora Isabel Maria de Sousa Gonçalves

professora associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Martyn Pillinger

investigador auxiliar do CICECO da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Professora Isabel Gonçalves e ao Doutor Martyn Pillinger, pela orientação científica, e o incondicional apoio e amizade que sempre demonstraram.

Ao Professor João Rocha e ao Departamento de Química/CICECO pelas condições cedidas que permitiram a realização deste trabalho.

À Universidade de Aveiro pela bolsa concedida e à Fundação para a Ciência e Tecnologia pela bolsa de doutoramento SFRH/BD/24717/2005.

Ao Doutor Filipe Paz pelos estudos de difracção de raios-X e pela amizade e disponibilidade demonstradas ao longo deste trabalho.

À Doutora Anabela Valente pela realização dos ensaios catalíticos assim como pela disponibilidade e simpatia.

À Mestre Celeste Azevedo pela realização das termogravimetrias assim como pela prestabilidade e simpatia.

Ao Dr. Hilário Tavares, à Dr^a Paula Esculcas e ao Doutor Luís Mafra pelos espectros de RMN. À Doutora Rosário Soares pela realização de difractogramas de raios-X de pós, pela formação na utilização do difractómetro assim como pela sua disponibilidade. À Dr^a Manuela Marques e à Mestre Lina Carvalho pelas análises elementares.

Ao Carlos pela amizade, companhia e pela bem disposta “guerra” Sporting x Porto.

À Sandra pelo grande apoio prestado na fase inicial do meu trabalho experimental, pela duradoura colaboração e amizade ao longo de todo este trabalho.

Ao Ricardo, ao Gil, ao Rui e ao Sérgio não só pelos jogos de futebol mas também pela amizade e boa disposição.

Às colegas Sofia, Salete, Patrícia e Catarina pelas colaborações, simpatia e apoio.

Às colegas de laboratório e ao Filipe pela boa disposição ao longo deste trabalho.

Aos amigos Bruno, Hugo V., Hugo e Dani pelo apoio à distância.

palavras-chave

Hidróxidos duplos lamelares, sistemas hópede-hospedeiro, intercalação, complexos metálicos, catálise homogénea e heterogénea

resumo

O presente trabalho aborda a imobilização de vários complexos do tipo dioxomolibdénio(VI), dioxotungsténio(VI) e de cobre(II) em suportes do tipo hidróxidos duplos lamelares (LDHs). Numa primeira parte descrevem-se os suportes LDHs e a síntese e caracterização em solução e estado sólido de complexos catecolato *cis*-MoO₂ e *cis*-WO₂. Investigou-se depois a química de intercalação deste tipo de complexos, nomeadamente a influência dos LDHs precursores, temperatura de intercalação, excesso de anião e mudança de metal no complexo intercalado (M=Mo, W). De seguida foi estudada a imobilização de oxocomplexos de molibdénio(VI) num LDH com pilares de bipyridina dicarboxilato e procedeu-se à avaliação da sua aplicabilidade em reacções catalíticas de oxidação de álcoois e olefinas. Com o objectivo de desenvolver as aplicações dos LDHs com pilares foi estudada a imobilização de um complexo de cobre(II) neste material e avaliada a sua aplicação como catalizador na oxidação de substratos orgânicos.

keywords

Layered double hydroxides, host-guest systems, intercalation, metal complexes, homogeneous and heterogeneous catalysis

abstract

The present work concerns the immobilization of dioxomolybdenum(VI), dioxotungsten(VI) and copper(II) complexes in Layered Double Hydroxide (LDH) supports. Firstly, the LDH supports and the synthesis and characterisation (in solution and in the solid state) of catecholato complexes of *cis*-MoO₂ and *cis*-WO₂ are described. The intercalation chemistry of this type of complexes was then investigated, namely with respect to the influence of the LDH precursor, intercalation temperature, anion excess and the change of the metal in the complex (M=Mo, W). Following this study, an oxomolybdenum(VI) complex was immobilized in an LDH pillared with bipyridinedicarboxylate anions and the application of the resultant material in catalytic reactions of olefin and alcohol oxidation was evaluated. With the aim of developing the applications of the pillared LDH, a copper(II) complex was immobilized and examined as a catalyst in the oxidation of several organic substrates.

ÍNDICE

Capítulo 1 – Introdução: Hidróxidos Duplos Lamelares

1.1. Materiais Lamelares	3
1.2. Hidróxidos Duplos Lamelares (LDHs)	3
1.3. Estrutura	4
1.4. Composição Química	6
1.4.1. Catiões Lamelares	6
1.4.2. A água na região interlamelar	7
1.4.3. Aniões interlamelares e química de intercalação	7
1.5. Hidróxidos Duplos Lamelares do tipo $[\text{Li}^+-\text{Al}^{3+}]$	8
1.5.1. Estrutura	9
1.6. Formação de LDHs	10
1.7. Métodos de síntese	11
1.7.1. Coprecipitação	12
1.7.2. Troca aniônica directa	13
1.8. Estado da Arte	14
1.8.1. Aplicações Farmacêuticas	14
Cosmética	18
1.8.2. Aplicações Catalíticas	20
1.8.3. Outras aplicações	22
1.9. Linhas orientadoras da dissertação	24
1.10. Bibliografia	25

Capítulo 2 – Síntese e caracterização de complexos do tipo $[\text{NMe}_4]_2[\text{MO}_2\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W ; $\text{L} =$ ácido 3,4-di-hidroxibenzóico, ácido benzílico, ácido quínico).

2.1. Introdução	31
2.2. Síntese dos dioxocomplexos	32
2.3. Caracterização dos dioxocomplexos	
2.3.1. Análise Elementar	33
2.3.2. Métodos Espectroscópicos	
Espectroscopia de infravermelho e Raman	34
Ressonância magnética nuclear	35

2.3.3. Estudos de raios-X de monocristal	
Princípios de design cristalino	37
Sistemas cristalinos com o ligando 3,4-H ₂ dhb	38
Sistemas cristalinos com o ligando 2,3-H ₂ dhb	46
Sistema cristalino do complexo [NMe ₄] ₂ [Mo ₂ O ₅ (C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂] (1ác)	55
2.4. Conclusões	58
2.5. Bibliografia	60

Capítulo 3 – Estudo da intercalação de complexos do tipo [NMe₄]₂[MO₂(3,4-dhb)₂] (M = Mo, W) em diversos tipos de Hidróxidos Duplos Lamelares.

3.1. Introdução	65
3.2. Síntese dos Materiais	66
3.3. Caracterização dos Materiais	
Análise Elementar	68
Microscopia Electrónica de Varrimento - Espectroscopia de Energia	
Dispersiva SEM-EDS	69
Difracção de raios-X de pós	72
Métodos Espectroscópicos	
Infravermelho e Raman	78
Espectroscopia de absorção de raios-X (EXAFS)	81
Espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis	87
Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (solução)	88
Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (estado sólido)	89
Difracção de raios-X de pós com fonte de sincrontrão	91
Análise térmica	96
3.4. Conclusões	100
3.5. Bibliografia	101

Capítulo 4 – Imobilização do complexo [PPh₄]₂[MoO₂(NCS)₄] num LDH de Zn-Al contendo pilares de 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato e estudo das suas actividades catalíticas.

4.1. Introdução	105
4.2. Síntese dos Catalisadores	107

4.3. Caracterização dos Catalisadores	
Análise Elementar	109
Difracção de raios-X de pós	110
Microscopia Electrónica de Varrimento	111
Métodos Espectroscópicos: Infravermelho e Raman	
Catalisadores	112
Espécies activas do complexo 23 durante a catálise	113
4.4. Estudos de catálise	
4.4.1. Oxidação de álcoois na fase líquida	
Desempenho catalítico de 22-24 e 26 usando DMSO como oxidante	113
Influência do tipo de oxidante no desempenho catalítico do complexo $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}i\text{Bu-bipy})$ (23)	117
Estudo da actividade do complexo $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}i\text{Bu-bipy})$ (23) na presença de Líquidos Iónicos à Temperatura Ambiente (RTILs)	118
4.4.2. Oxidação do ciclo-octeno na fase líquida	
Desempenho catalítico de 22-24 e 26 usando TBHP como oxidante	120
Estudo da actividade dos complexos 22-24 na presença de líquidos iónicos à temperatura ambiente (RTILs) na oxidação de ciclo-octeno	123
4.5. Conclusões	125
4.6. Bibliografia	126

Capítulo 5 – Imobilização de um complexo de cloreto de Cu(II) num LDH de Zn-Al contendo pilares de 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato. Estudos da actividade catalítica em reacções de oxidação.

5.1. Introdução	131
5.2. Síntese dos Catalisadores	132
5.3. Caracterização dos Materiais	
Análise elementar	133
Métodos espectroscópicos	
Infravermelho	134
Espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis	135
Análise térmica	136
Difracção de raios-X de pós	137
5.4. Estudos de catálise	139
Desempenho catalítico de 31 e 32 na oxidação de estireno e etilbenzeno	140

Desempenho catalítico de 31 e 32 na oxidação de ciclo-hexano e ciclo-octano	146
5.5. Conclusões	147
5.6. Bibliografia	148

Considerações Finais	151
----------------------	-----

Capítulo 6 – Parte experimental

6.1. Métodos de Caracterização

6.1.1. Análise elementar	158
6.1.2. Análise Termogravimétrica	158
6.1.3. Espectroscopia de Infravermelho (IV) e Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	158
6.1.4. Espectroscopia de Raman	160
6.1.5. Difrração de raios-X de pós	
Difrração de raios-X de pós convencional	161
Difrração de raios-X de com fonte de sincrontrão	161
6.1.6. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	
RMN de líquidos (^1H)	163
RMN de estado sólido (^{13}C)	163
6.1.7. Espectroscopia de Absorção de Raios X: EXAFS (“Extended X-Ray Absorption Fine Structure”)	164
6.1.8. Ensaios Catalíticos	168
6.1.9. Difrração de raio-X de cristal único	170

6.2. Síntese e caracterização de complexos e materiais

$[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1)	172
$[\text{NMe}_4]_2[\text{WO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	173
$[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(2,3\text{-Hdhb})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)	173
$[\text{NMe}_4]_2[\text{WO}_2(2,3\text{-Hdhb})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)	174
$[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3)_2]$ (5)	174
$[\text{NMe}_4]_2[\text{WO}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6)	174
$[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7)	175
$[\text{NMe}_4]_2[\text{WO}_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (8)	175

[NMe₄]₂[Mo₂O₅(C₂O₄)₂(H₂O)₂] (1a)	176
Zn-Al-NO₃ (9)	176
Mg-Al-NO₃ (10)	177
Li-Al-Cl (11)	177
Zn-Al-Mo(50) (12)	177
Zn-Al-W(50) (13)	178
Mg-Al-Mo(50) (14)	178
Li-Al-Mo(100)A (15)	179
Desintercalação do LDH Li-Al-Mo(100)A	179
Li-Al-Mo(100)B (16)	179
Li-Al-Mo(50)A (17)	180
Li-Al-Mo(50)B (18)	180
Li-Al-Mo(50)C (19)	181
Li-Al-(3,4-Hdhb) (20)	181
MoO₂Cl₂(DMF)₂ (21)	181
[PPh₄][MoO₂(NCS)₄] (22)	182
MoO₂(NCS)₂(di-<i>t</i>Bu-bipy) (23)	182
23-DMSO	183
23-TBHP	183
Mo₂O₅(NCS)₂(di-<i>t</i>Bu-bipy)₂ (24)	184
Zn-Al-BDC (25)	184
Zn-Al-BDC/Mo (26)	185
MoO₂Cl₂(di-<i>t</i>Bu-bipy) (27)	185
MoO₂Cl₂(THF)₂ (28)	186
Zn-Al-NO₃ (29)	186
Zn-Al-BDC (30)	186
Zn-Al-BDC/Cu (31)	187
Cu(bipy)Cl₂ (32)	187
Bibliografia	188

Lista de Abreviaturas

2,3-H₃dhb – ácido 2,3-di-hidroxibenzóico

3,4-H₃dhb – ácido 3,4-di-hidroxibenzóico

H₂C₁₄H₁₀O₃ – ácido benzílico

H₂C₇H₁₀O₆ – ácido D-(-)-quínico

2D – bidimensional

2HAF – 2-hidroxi-acetofenona

3D – tridimensional

ABz – ácido benzóico

bipy – 2,2'-bipiridina

BMI – 1-butil-3-metilimidazolo

BMPy – N-butil-3-metilpiridínio

BzOH – álcool benzílico

CRi – condição reaccional de índice i

CSD – Cambridge Structural Database

Cy8 – cicloocteno

Cy6OH – ciclohexanol

DCE – 1,2-dicloroetano

DCM – diclorometano

DMF – dimetilformamida

DMSO – dimetil sulfóxido

DO – deshidrogenação oxidativa

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

di-*t*Bu-bipy – 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-bipiridina

Et₂O – éter dietílico

EtOH - etanol

ESRF – *European Synchrotron Radiation Facility*

EXAFS – *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

GC-MS – cromatografia gasosa - espectrometria de massa

H₂O (DD) – água desionizada e descarbonatada

ICP-AES – Plasma Acoplado Indutivamente-Espectroscopia de Emissão Atômica

IV – infravermelho

LDH – hidróxido duplo lamelar (*Layered Double Hydroxide*)

LDHs – hidróxidos duplos lamelares (*Layered Double Hydroxides*)

m – médio (IV)

Me – metilo

MeOH – metanol

NC – número de coordenação

PXRD – difracção de raios-X de pós

RMN – **R**essonância **M**agnética **N**uclear

RTIL – Líquido Iónico à Temperatura Ambiente (**R**oom **T**emperature **I**onic **L**iquid)

s – forte (IV)

SEM-EDS – Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy

sh – estreito (IV)

shl – ombro (IV)

TBHP – *tert*-butil hidroperóxido

TF – Transformada de Fourier

TGA – análise termogravimétrica

THF – tetrahidrofurano

TO – transferência de oxigénio

TOF – *turnover frequency*

TON – *turnover number*

UV-Vis – ultra violeta-visível

vs – muito forte (IV)

w – fraco (IV)

Capítulo 1

Introdução: Hidróxidos Duplos Lamelares

ÍNDICE

1.1. Materiais Lamelares	3
1.2. Hidróxidos Duplos Lamelares (LDHs)	3
1.3. Estrutura	4
1.4. Composição Química	6
1.4.1. Catiões Lamelares	6
1.4.2. A água na região interlamelar	7
1.4.3. Aniões interlamelares e química de intercalação	7
1.5. Hidróxidos Duplos Lamelares do tipo $[\text{Li}^+ - \text{Al}^{3+}]$	8
1.5.1. Estrutura	9
1.6. Formação de LDHs	10
1.7. Métodos de síntese	11
1.7.1. Coprecipitação	12
1.7.2. Troca aniónica directa	13
1.8. Estado da Arte	14
1.8.1. Aplicações Farmacêuticas	14
Cosmética	18
1.8.2. Aplicações Catalíticas	20
1.8.3. Outras aplicações	22
1.9. Linhas orientadoras da dissertação	24
1.10. Bibliografia	25

1.1. Materiais Lamelares

Os materiais lamelares são estruturas caracterizadas por ligações covalentes fortes no plano xy e ligações consideravelmente mais fracas na direcção do eixo dos z . Como exemplos temos a grafite, os dicalcogenetos de metais de transição, os fosfatos e fosfonatos metálicos e os minerais argilosos^[1]. Os materiais deste tipo, com capacidade para intercalar moléculas hospedeiras neutras ou sofrer troca iónica no domínio interlamelar, têm vindo a atrair particular atenção dado que, através da incorporação de espécies hóspedes num hospedeiro lamelar, se podem preparar sólidos com propriedades físicas e químicas inovadoras. Deste modo, a sua aplicação tem sido estudada em várias áreas tecnológicas como precursores de novos catalisadores, sorventes, memória óptica, condutores iónicos e hospedeiros de materiais nano-compósitos^[2].

1.2. Hidróxidos Duplos Lamelares (LDHs)

Os hidróxidos duplos lamelares (LDHs, do inglês “**L**ayered **D**ouble **H**ydroxides”) são sólidos lamelares, sintéticos ou naturais, constituídos por lamelas de hidróxidos metálicos mistos, carregadas positivamente, sendo o balanço de carga mantido neutro por aniões na região interlamelar. São também designados como “argilas aniônicas” por a sua estrutura ser semelhante à dos silicatos lamelares, designados como argilas catiónicas, muito comuns na natureza.

O primeiro mineral natural a ser descoberto, pertencente a esta família, foi a hidrotalcite, pelo que este tipo de compostos também se designa por materiais do tipo hidrotalcite. Este mineral foi descoberto em 1842 por Hochstetter, na Suécia, mas a sua fórmula molecular exacta, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$, só foi publicada em 1915, por E. Manasse^[3] (Figura 1.1).



Figura 1.1: Mineral hidrotalcite (ref: <http://www.mindat.org/photo-144355.html>).

1.3. Estrutura

O interesse na química dos hidróxidos duplos lamelares cresceu a partir de 1942 com uma publicação, por Feitknecht, sobre um material que ele designava por “doppelschichtstrukturen” (estruturas lamelares duplas)^[4]. A estes materiais foi atribuída uma estrutura composta por camadas de um hidróxido metálico intercaladas por camadas de um segundo hidróxido metálico. Esta estrutura foi contrariada por Allmann^[5] e Taylor^[6] que efectuaram estudos de raios-X de cristal único e descobriram que os dois catiões estavam na mesma camada.

A estrutura dos hidróxidos duplos lamelares é assim composta por camadas sobrepostas formadas por octaedros de $M^{2+}(OH)_6$ (Figura 1.2) que partilham arestas entre si, formando deste modo estruturas do tipo brucite, e nas quais os catiões M^{2+} estão parcialmente substituídos por catiões M^{3+} ^[7]. Esta substituição faz com que as camadas tenham carga positiva e por isso é necessária a intercalação de aniões interlamelares, como por exemplo, CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , para manter o balanço de carga neutro^[8].

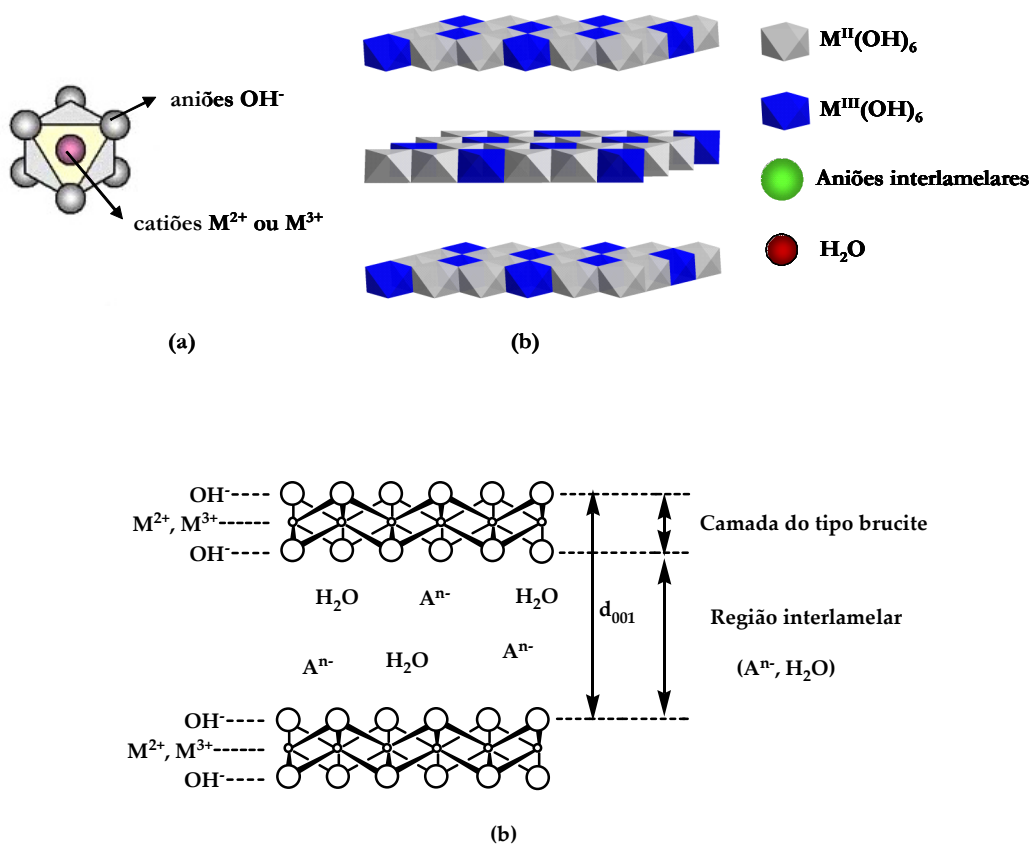


Figura 1.2: (a) Coordenação octaédrica dos cations nas lamelas, (b) Estrutura geral de um hidróxido duplo lamelar.

Os hidróxidos duplos lamelares encontram-se na natureza sob duas formas polimórficas: a romboédrica (simetria $3R$, grupo espacial $R3m$) e a hexagonal (simetria $2H$, grupo espacial $P6/mmc$), que diferem na sequência de empilhamento das lamelas^[9, 10] (Figura 1.3).

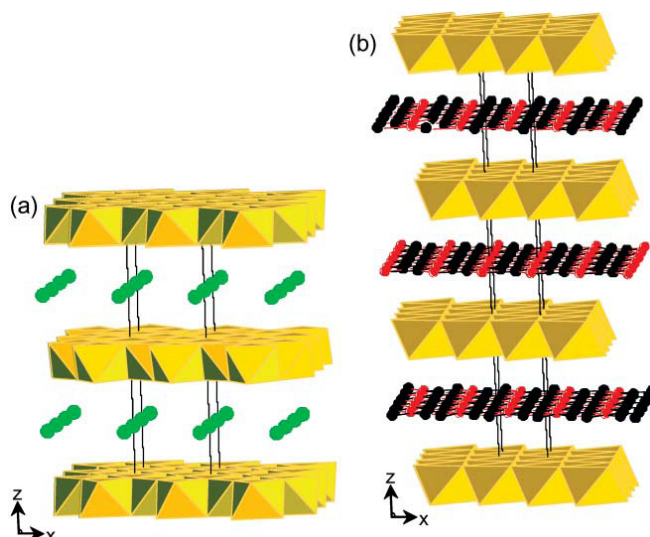


Figura 1.3: Representação esquemática dos dois empilhamentos polimórficos das lamelas nas LDHs: (a) hexagonal e (b) romboédrico.

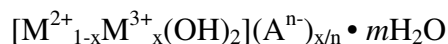
As duas formas possuem as mesmas propriedades físicas e, por decomposição térmica, obtêm-se os mesmos óxidos mistos, pelo que se distinguem apenas por difração de raios-X de pós^[11].

Na forma romboédrica, cada célula unitária contém três lamelas de hidróxidos metálicos, BC-CA-AB-BC, enquanto que na forma hexagonal, existem apenas duas lamelas de hidróxidos em cada célula unitária: BC-CB-BC^[10]. Assim, o parâmetro c da célula unitária, da forma romboédrica, é igual a três vezes o espaçamento basal (onde o espaçamento basal corresponde à soma da espessura de uma lamela do tipo brucite e da distância interlamelar), enquanto na forma hexagonal é igual a duas vezes este espaçamento. O parâmetro a , que corresponde à distância média entre dois cátions metálicos nas lamelas, é igual em ambos os polimorfos.

A maioria dos hidróxidos duplos lamelares encontrados na natureza têm simetria romboédrica, contudo já foram descobertos cristais com ambas a simetrias. Por exemplo, os cristais da *piroaurite* natural $[Mg_6Fe_2(OH)_{16}](CO_3) \cdot 4H_2O$ apresentam um núcleo central hexagonal, rodeado por uma coroa externa romboédrica. Hoje em dia pode ser preparada uma vasta variedade de LDHs como uma fase pura^[9].

1.4. Composição Química

Um hidróxido duplo lamelar do tipo hidrotalcite é normalmente descrito pela fórmula genérica^[9, 12]:



onde:

M^{2+} = catião divalente (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , etc)

M^{3+} = catião trivalente (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , etc)

A^{n-} = anião intercalado de carga n^-

$x = M^{3+} / (M^{3+} + M^{2+})$, fracção molar do metal trivalente

1.4.1. Cátions Lamelares

Os cátions que possuem um raio iónico semelhante ao raio do ião Mg^{2+} (0,65 Å) podem, em geral, ser acomodados nos sítios octaédricos das lamelas do tipo brucite, para formar LDHs^[13, 14]. Os octaedros $M^{2+}/M^{3+}(OH)_6$, ao partilharem arestas, formam lamelas bidimensionais, que são mantidas empilhadas por pontes de hidrogénio entre os grupos hidróxilo de lamelas adjacentes^[9].

Os dicátions possuem, normalmente, raio iónico entre 0,65 e 0,80 Å e os cátions trivalentes entre 0,62 e 0,69 Å (com a excepção do Al^{3+} que tem 0,50 Å). No caso do ião Cu^{2+} , devido ao efeito Jahn-Teller pode formar-se um octaedro distorcido, energeticamente mais favorável, quando a razão de Cu^{2+} com outro dicatión é superior a 1^[15, 16] dificultando a formação do hidróxido duplo lamelar. No caso do catião Ti^{3+} , devido à elevada instabilidade deste estado de oxidação não forma LDHs.

A fracção molar do catião M^{3+} , x , determina a densidade de carga na lamela do LDH, sendo proporcional a esta grandeza, e influencia as propriedades do material, tais como a cristalinidade e a capacidade de troca iónica. Embora tenham sido descritos valores de x no intervalo $0,1 \leq x \leq 0,5$, só se obtêm fases puras para valores de x no intervalo 0,20-0,33^[9]. Este limite máximo é atribuído, geralmente, à repulsão electrostática entre os cátions M^{3+} vizinhos, que se torna mais relevante quanto maior o valor de x , e também à repulsão electrostática entre os aniões intercalados. Por outro lado, valores demasiado baixos de x levam a uma distância elevada entre estes aniões, o que pode levar ao colapso da região interlamelar (Figura 1.2). De um modo geral, à medida que o valor de x diminui, a cristalinidade também diminui.

É ainda possível a formação de LDHs por combinação de cátions monovalentes e trivalentes [Li^+-Al^{3+}] ou de cátions divalentes e tetravalentes [$Co^{2+}-Ti^{4+}$], ou ainda com mais do que dois cátions diferentes nas lamelas (*vide* secção 1.5).

determinantes para o espaçamento interlamelar. Deste modo, os menores espaçamentos são os obtidos com aniões pequenos e os maiores com espécies volumosas (Figura 1.5).

A fracção molar do catião M^{3+} , também influencia as propriedades de troca iónica. Este efeito é complexo, pois um aumento neste valor, ou seja, um aumento da densidade de carga, dificulta cineticamente a troca, mas o contrário diminui a capacidade total de troca^[18].

A natureza dos catiões lamelares e dos aniões interlamelares determina a utilização destes materiais em aplicações específicas^[19].

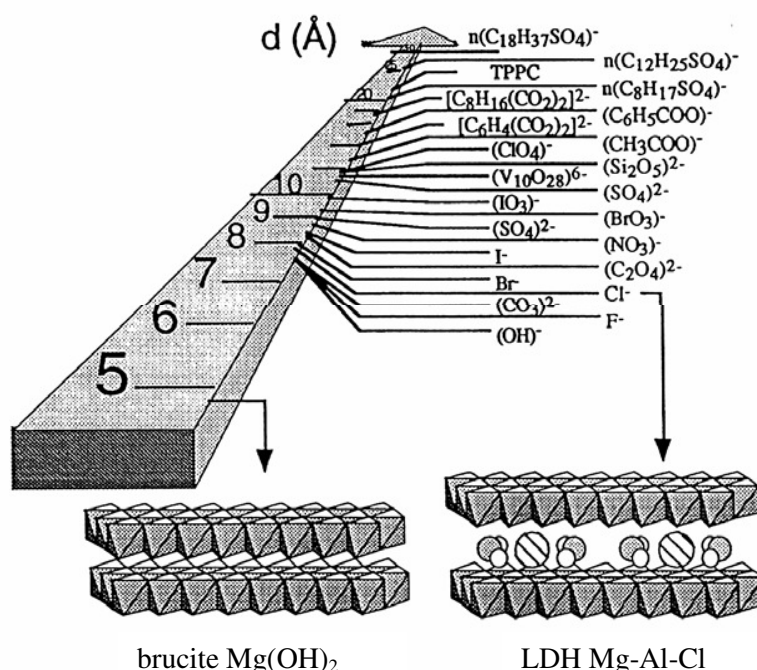


Figura 1.5: Espaçamento interlamelar de um LDH devido aos diferentes aniões intercalados^[20].

1.5. Hidróxidos Duplos Lamelares do tipo $[Li^+-Al^{3+}]$

A síntese de LDHs contendo catiões M^+/M^{3+} , em vez da combinação mais usual de catiões M^{2+}/M^{3+} , foi descrita pela primeira vez para a hidrólise do tris(2-butóxido) de alumínio, $Al[OCH(CH_3)C_2H_5]_3$, na presença de carbonato de lítio, Li_2CO_3 ^[21], na qual se obtém $[LiAl_2(OH)_6]_2CO_3 \cdot nH_2O$. Mais tarde, em 1982, a Dow Chemical Company patenteou um método de síntese alternativo através da intercalação directa de sais de lítio em Gibbsite $[\gamma-Al(OH)_3]$ ou Bayerite em solução aquosa^[22]. Este método foi publicado de forma independente na literatura uns anos mais tarde^[23, 24], e provou ser mais conveniente na síntese de $[LiAl_2(OH)_6]X \cdot nH_2O$ ($X = Cl^-$, Br^- , NO_3^- , OH^-) e $[LiAl_2(OH)_6]_2SO_4 \cdot nH_2O$ do que o método de hidrólise. Mais recentemente, foi descrita uma síntese hidrotérmica para $[LiAl_2(OH)_6]OH \cdot 2H_2O$, a partir de um gel de alumina

hidratada e $\text{LiOH}^{[25]}$. Os LDHs do tipo $[\text{Li}^+-\text{Al}^{3+}]$ são um caso singular pois são os únicos LDHs estáveis contendo cátions M^+/M^{3+} , todas as outras são formadas por di- e tri- cátions metálicos. A ordem apresentada pelos cátions nas lamelas também é única^[26], pois normalmente os dois tipos de cátions encontram-se completamente desordenados ao contrário do que acontece nesta família de LDHs.

1.5.1. Estrutura

O estudo destes compostos por difracção de raios-X, TEM e reacções de troca iónica levaram ao esclarecimento da estrutura deste tipo de hidróxidos duplos lamelares^[27, 28].

O hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, existe sob três formas estruturais: gibbsite, bayerite e nordstrandite^[29]. A gibbsite adopta uma estrutura lamelar, como mostra a Figura 1.6.

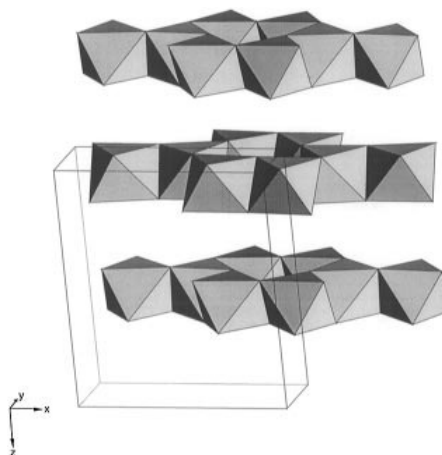


Figura 1.6: Estrutura da Gibbsite $[\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3]^{[29]}$.

A fase gibbsite é composta por camadas sobrepostas formadas por octaedros de $\text{Al}(\text{OH})_6$ que partilham arestas entre si, de forma que cada camada de $\text{Al}(\text{OH})_3$ consiste num empacotamento de aniões HO^- com dois terços dos buracos octaédricos ocupados pelos cátions Al^{3+} . Após a intercalação de um sal de lítio na estrutura de gibbsite, os cátions Li^+ ocupam os restantes espaços octaédricos (um terço), e o balanço de carga é mantido pelos aniões intercalados na região interlamelar.

Após a intercalação do sal de lítio, as alterações estruturais na coordenação do alumínio são mínimas, permanecendo este num ambiente octaédrico quase ideal^[29].

Observando a estrutura, ao longo do eixo c , na Figura 1.7(a), podemos ver claramente o arranjo relativo dos aniões e catiões. O Li^+ e os aniões X^- alinham-se paralelos ao eixo c formando uma cadeia alternada $\text{Li}^+ \cdots \text{X}^- \cdots \text{Li}^+ \cdots \text{X}^- \cdots$.

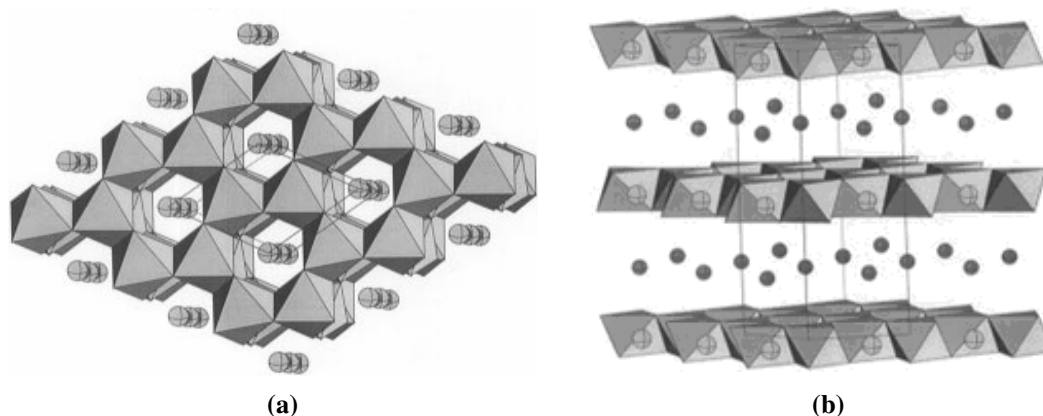


Figura 1.7: (a) Vista ao longo da direcção [001]: Li^+ ocupa buracos octaédricos na fase gibbsite, com aniões X^- entre as camadas formando cadeias de $\text{Li}^+ \cdots \text{X}^- \cdots \text{Li}^+ \cdots$ (b) vista da estrutura mostrando a alternância nas camadas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e os aniões X^- numa posição intermédia entre camadas^[26].

1.6. Formação de LDHs

Apesar de inúmeros hidróxidos duplos lamelares terem sido sintetizados em laboratório, o mecanismo de formação está longe de estar completamente compreendido^[7]. Existem várias linhas de estudo sobre o assunto: (a) Braterman et al.^[30, 31] estudaram o comportamento da titulação de Mg^{2+} e Al^{3+} com NaOH e descobriram que a precipitação ocorre em dois passos, originando um LDH pouco cristalino, e é durante o subsequente envelhecimento que se converte num material de elevada cristalinidade; (b) Eliseev et al.^[32] investigaram o efeito das condições térmicas na cristalização dos LDHs, e notaram que os aglomerados formados num primeiro estágio são amorfos mas que depois se convertem numa estrutura lamelar, permitindo concluir que a conversão do alumínio tetraédrico em octaédrico é um sinal de formação de um LDH de elevada cristalinidade; (c) Sato et al.^[33] estudaram a reconstrução de LDHs calcinados em soluções de Na_2CO_3 , e propuseram um mecanismo topotático de formação de LDHs com base em observações de SEM; (d) Stanimirova et al.^[34, 35] examinaram os produtos reconstruídos a partir de óxidos de Mg_2Al na presença de Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e óxido de Mg_3Al em água e estipularam um mecanismo plausível de dissolução-cristalização; (e) McLaughlin et al.^[36] descobriram a formação de LDH numa mistura de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e hidroxicarbonato de alumínio, e notaram ainda que a formação do material ocorre directamente na superfície do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, o que é consistente com o mecanismo de

dissolução-cristalização; (f) Xu e Lu^[7] analisaram em detalhe as estruturas e composições de produtos formados a partir de misturas físicas de MgO e Al₂O₃ após tratamento hidrotérmico, e postularam um mecanismo de dissociação-deposição-difusão para a formação de LDHs que genericamente explica a formação destes materiais sob várias condições naturais e sintéticas.

Todos estes modelos foram baseados em diferentes observações e sob diferentes condições, o que reflecte a complexidade da formação dos hidróxidos duplos lamelares.

1.7. Métodos de síntese

Os métodos de síntese dos hidróxidos duplos lamelares podem ser divididos em dois grupos: directos, nos quais os LDHs são sintetizadas directamente com o anião pretendido no ambiente interlamelar, e indirectos, nos quais é sintetizado um LDH cujo anião é posteriormente trocado pela espécie aniónica pretendida^[37]. Nos métodos directos incluem-se a coprecipitação, síntese sol-gel, “*chemie douce*”, reacções sal-óxido, síntese hidrotérmica, hidrólise induzida e síntese electroquímica. Os métodos indirectos incluem todas as sínteses que utilizam um dado LDH como precursor^[14, 18, 38].

Tradicionalmente, a síntese indirecta é efectuada através de três técnicas principais:^[39] (a) troca aniónica directa, utilizando como precursor um LDH geralmente intercalado com iões nitrato ou cloreto; (b) troca aniónica por eliminação das espécies interlamelares, normalmente iões carbonato ou tereftalato, do LDH precursor, através de um ataque ácido; (c) troca aniónica por reconstrução do material obtido após calcinação de um LDH precursor (no intervalo 573-773 K), intercalado com iões carbonato ou, eventualmente, por outros aniões, em presença do anião a ser intercalado. Esta técnica explora uma das propriedades mais interessantes dos LDHs, que consiste na capacidade que estes materiais possuem de recuperarem a estrutura lamelar original, após a calcinação, quando em contacto com uma solução do anião que se pretende intercalar. Esta característica é, muitas vezes, designada por “*efeito memória*”.

O conceito do “melhor método” não existe, e à medida que novas aplicações vão sendo descobertas também novos métodos vão sendo desenvolvidos para responder às especificidades dos materiais pretendidos. Como exemplos temos: (a) o método de delaminação e re-empilhamento^[2, 40] dos precursores LDHs. Neste caso o objectivo é ultrapassar a dificuldade em separar suficientemente as lamelas de forma a permitir a intercalação de aniões de grandes dimensões *e.g.* polímeros; e (b) o método misto de coprecipitação com o sistema reversível micela/microemulsão^[41]. Neste caso o objectivo é sintetizar materiais cristalinos com uma distribuição de tamanho uniforme.

Assim a síntese dos LDHs terá de ser escolhida consoante o sistema em causa e a sua finalidade^[12].

Na presente dissertação foram utilizados os métodos de coprecipitação e de troca aniónica directa em solução, para preparar os LDHs estudados. Apresenta-se, de seguida, uma breve descrição destes dois métodos.

1.7.1. Coprecipitação

A coprecipitação é, sem dúvida, o método mais utilizado na preparação de hidróxidos duplos lamelares, e pode ser realizada a pH constante ou variável^[12, 42]. A síntese por coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cationes a uma solução contendo hidróxido e o anião a intercalar. Este método foi inicialmente desenvolvido por Feitknecht^[43], que utilizou soluções diluídas (0,01 a 0,1 molL⁻¹) para preparar o LDH Mg-Cr-CO₃.

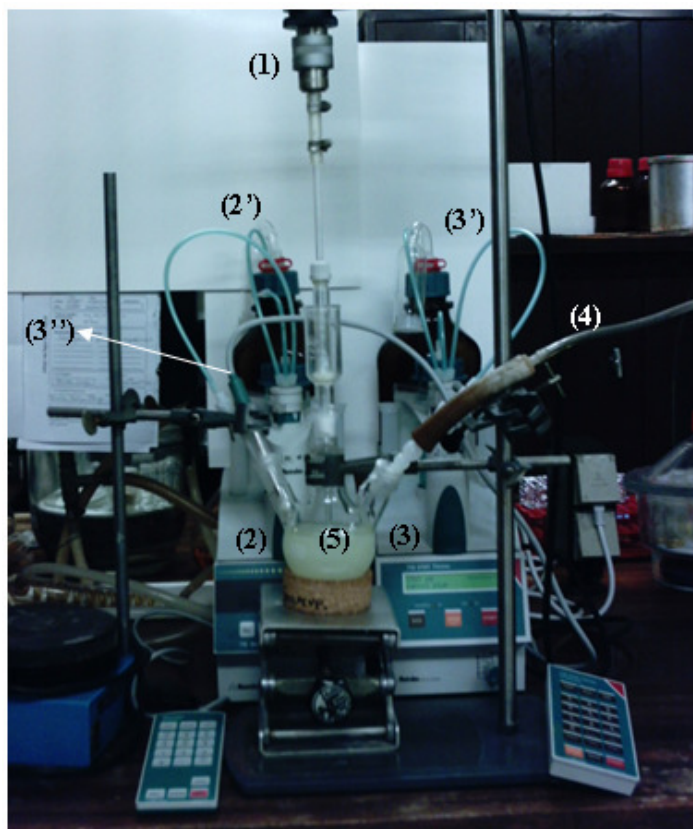
Na síntese por coprecipitação a pH constante adiciona-se lentamente uma solução de sais dos cationes a um reactor com água. Simultaneamente adiciona-se uma solução de hidróxido de modo a manter o pH constante e a um valor que seja o ideal para a coprecipitação dos sais metálicos.

Em comparação com o método de pH variável, o método a pH constante tem como vantagens o facto de possibilitar materiais mais homogéneos e uma maior versatilidade quanto ao controle das condições de síntese, mas tem a desvantagem de ter um aparato experimental mais oneroso.

As condições de precipitação são fundamentais na cristalinidade dos materiais obtidos. Os parâmetros experimentais mais determinantes são:

- concentração dos reagentes;
- velocidade de adição dos reagentes;
- pH do meio reaccional e o pH final da suspensão formada;
- a velocidade de agitação (normalmente vigorosa);
- a temperatura de reacção, é geralmente a temperatura ambiente para prevenir a formação de fases indesejadas como a precipitação de hidróxidos simples (a maioria dos métodos encontrados na literatura utiliza temperaturas inferiores a 35 °C);
- envelhecimento do precipitado formado.

Os LDHs Zn-Al-NO₃ (composto **28**) e Mg-Al-NO₃ foram sintetizados neste trabalho, utilizando o método de coprecipitação a pH constante e a montagem experimental encontra-se representada na Figura 1.8. O LDH Zn-Al-NO₃ (composto **9**) foi sintetizado pelo método de pH variável.



(1) Agitador mecânico.

(2) Metrohm 776 Dosimat, adiciona a solução de metais $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a uma taxa de volume constante.

(2') Garrafa onde se coloca a solução dos metais $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e os tubos de adição.

(3) Metrohm Model 718 Stat Titrino, mede o pH da mistura reaccional e controla-o por adição de uma solução de NaOH.

(3') Garrafa onde se coloca a solução de NaOH e os tubos de adição.

(3'') Célula medidora do pH.

(4) Tubo de adição de azoto.

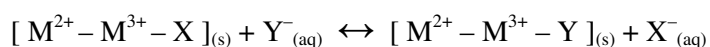
(5) Mistura reaccional.

Figura 1.8: Montagem experimental utilizada para a síntese de LDHs por coprecipitação a pH constante.

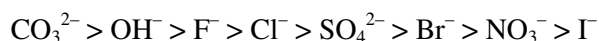
1.7.2. Troca aniônica directa^[11, 13]

A troca aniônica directa é o método mais comum para a preparação de LDHs orgânicos.

As propriedades de troca aniônica de LDHs com aniões inorgânicos simples estão bem documentadas^[44, 45], e a reacção de troca iónica pode ser traduzida pelo seguinte equilíbrio:



Miyata^[45] elaborou uma lista comparativa de selectividades iónicas a partir de cálculos das constantes de equilíbrio de várias reacções de permuta iónica:



Deve salientar-se que esta ordem é efectiva em termos termodinâmicos da troca iónica. Em termos cinéticos é necessário uma avaliação individual para cada caso, pois o passo determinante da velocidade da reacção é a difusão dos aniões a serem intercalados na região interlamelar,

logo a substituição depende do tamanho, da carga e da geometria dos aniões a serem substituídos e intercalados.

Os aniões mais utilizados em LDHs precursores são o Cl^- e NO_3^- , devido à facilidade não só da preparação destes materiais como da substituição destes aniões pelos pretendidos. Por oposição o anião menos utilizado, em LDHs precursores para troca iônica, é o CO_3^{2-} , pois é de muito difícil substituição. Por esta razão durante a preparação dos LDHs precursores é necessário uma prévia descarbonatação da água, pois o pH básico a que se processa a coprecipitação é favorável à formação de carbonato, que facilmente é incorporado na região interlamelar.

Em geral, as reacções de troca iónica são efectuadas simplesmente por dispersão do LDH precursor numa solução contendo excesso do anião a ser intercalado. Este anião tem de ser estável ao pH a que se processa a troca assim como as lamelas do LDH, especialmente se for pretendido manter o rácio $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ do precursor no material final.

1.8. Estado da Arte

As primeiras intercalações de aniões orgânicos em LDHs foram realizadas apenas com a intenção de obter LDHs com pilares. Foi apenas há relativamente pouco tempo que aumentou o interesse por este tipo de nano-materiais laminares inorgânicos-orgânicos. Carboxilatos de aminoácidos foram dos primeiros grupos de candidatos a serem intercalados^[46-48], primeiro apenas com um intuito estrutural, como comparação com as estruturas análogas formadas quando as suas formas catiónicas eram intercaladas em silicatos lamelares^[48, 49]. Desde então uma enorme variedade de aniões foi introduzida em LDHs. As sínteses foram estabelecidas e as estruturas obtidas foram elucidadas e modeladas, e múltiplas possibilidades de aplicação emergiram^[17].

1.8.1. Aplicações Farmacêuticas

A libertação de fármacos de forma controlada e em locais específicos do organismo tem atraído um interesse crescente. Como alguns dos mais importantes compostos farmacêuticos são aniões, ou podem de forma conveniente e reversível ser convertidos em aniões, os LDHs podem ser uma boa escolha como nano-transportadores de importantes compostos farmacêuticos^[50-65].

O hidróxido duplo lamelar de maior aplicação farmacêutica é o MgAl -LDH, pois não é prejudicial para o organismo e pode ainda ser utilizado para controlo de pH, por exemplo no estômago como agente antiácido e é ainda conhecido como anti-pepsínico^[57]. Sendo os LDHs compostos básicos, estes dissolvem-se rapidamente a baixos valores de pH ($\text{pH} \leq 4$), mas a dissolução reduz-se consideravelmente para valores de pH mais elevados ($\text{pH} \approx 7$) permitindo a

libertação lenta dos fármacos^[58]. Os LDHs são ainda capazes de proteger da decomposição moléculas ou aniões sensíveis ao ar, à luz ou ao calor.

Choy et al. desenvolveram vários estudos^[59, 60] nesta área que conduziram a conclusões importantes:

- as biomoléculas aniônicas (*e.g.* DNA, ATP) são estabilizadas no espaço interlamelar devido às interações electrostáticas com as lamelas catiónicas;
- a integridade química e biológica das biomoléculas é retida após a intercalação;
- as biomoléculas intercaladas podem ser facilmente recuperadas, uma vez que as lamelas de Mg e Al se dissolvem facilmente em meio ácido;
- a formação de híbridos aumenta significativamente a eficiência da transferência de biomoléculas para as células ou órgãos dos mamíferos, uma vez que a neutralização da carga das biomoléculas facilita a penetração dos híbridos nas células, por endocitose (Figura 1.9), além de as proteger da degradação.

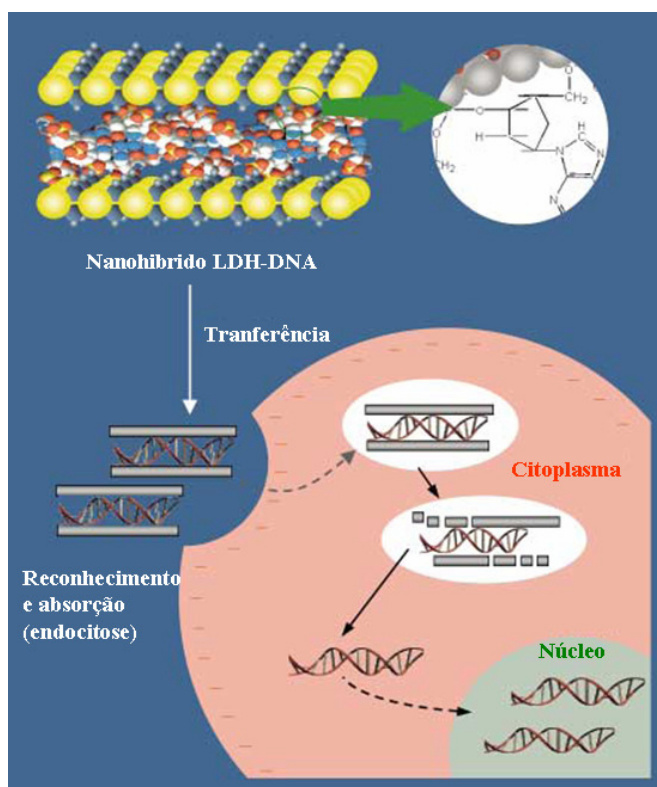


Figura 1.9: Mecanismo de transferência do híbrido LDH-DNA para o interior da célula^[59].

Tirando vantagem destes factores, vários tipos de moléculas com interesse farmacêutico foram intercaladas em LDHs. Numerosos fármacos anti-inflamatórios não esteroides como o diclofenaco^[50, 61, 65], gemfibrozilo^[50, 61, 65], ibuprofeno^[50, 51, 61, 65], cetoprofeno^[51], tiaprofeno^[51], ácido

2-propilpentanoico^[50, 65], ácido 4-bifenilacético^[50, 65], ácido tolfenâmico^[50, 65], fenbufen^[51, 62], ácido [2-(2,6-dicloro-fenilamino)-fenil]-acético^[63], naproxeno^[61, 64], e indometacina^[50, 62, 65] foram intercalados em MgAl-LDH e LiAl-LDH. Na Figura 1.10 encontram-se representados alguns exemplos.

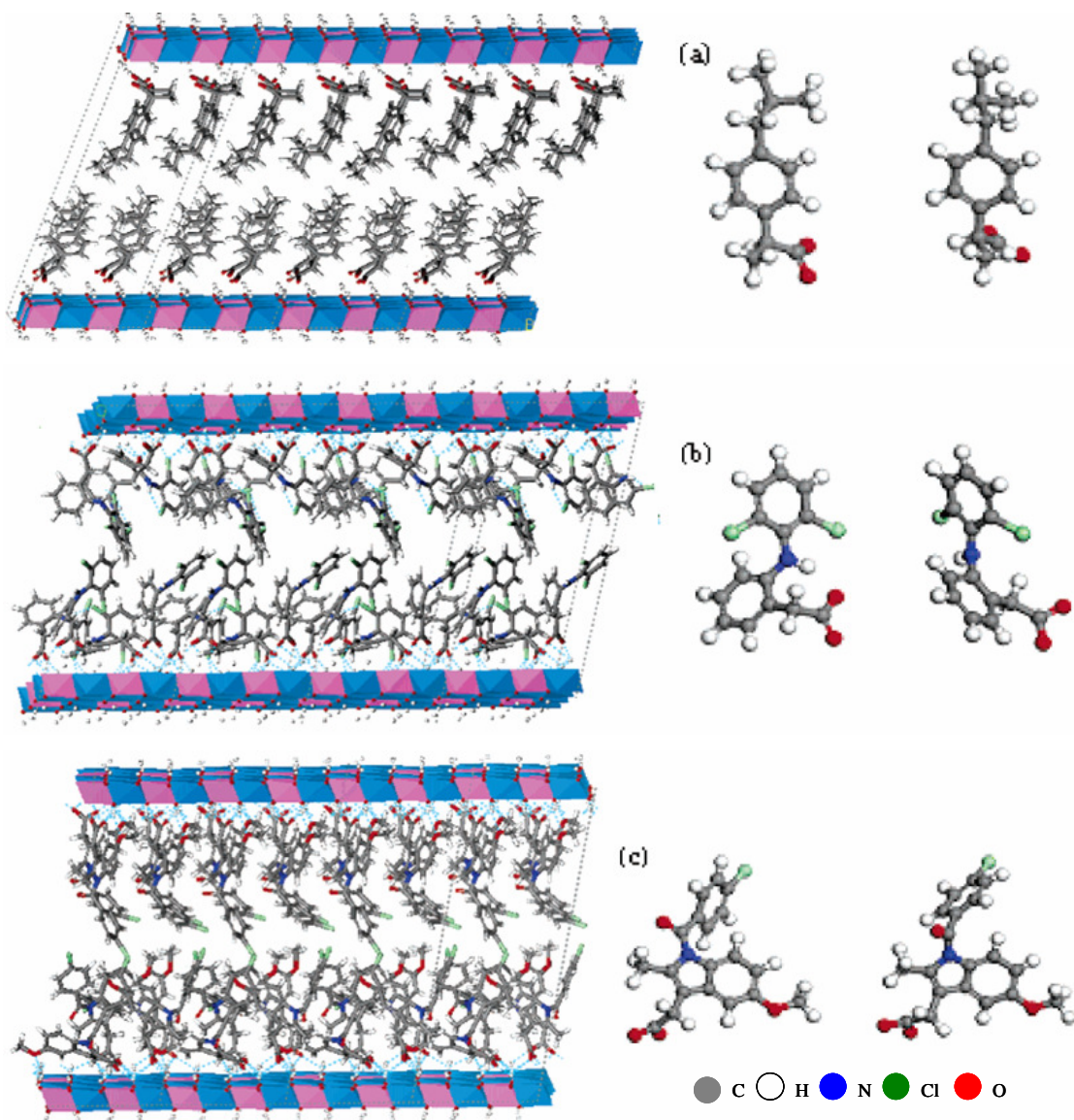


Figura 1.10: Representação dos LDHs híbridos Mg-Al-fármaco, (a) LDH-ibuprofeno, (b) LDH-diclofenaco e (c) LDH-indometacina. Na representação das estruturas moleculares dos fármacos livres, à esquerda está a representação da geometria de menor energia potencial, e à direita uma representação do fármaco intercalado por simulação de dimensão molecular^[61].

Os LDHs também foram aplicados como nano-transportadores de agentes anti-cancerígenos como o ácido folínico^[54], metotrexato^[54], campotecina^[55], 5-fluoro uracilo^[56] e cordicepina^[52] (Figura 1.11). Na preparação destes nano-híbridos foi sempre utilizado o MgAl-LDH e o método

usado na intercalação foi sempre a troca iônica. Como a campotecina não é iônica, foi previamente dissolvida num surfactante aniônico e só depois intercalado. A libertação dos fármacos intercalados foi controlada por ajuste do pH do meio aquoso. Uma grande vantagem de usar híbridos LDH-fármacos é a de ultrapassar a repulsão electrostática entre a parede celular (negativa) e os iões dos fármacos que apresentam muitas vezes grupos carboxilato.

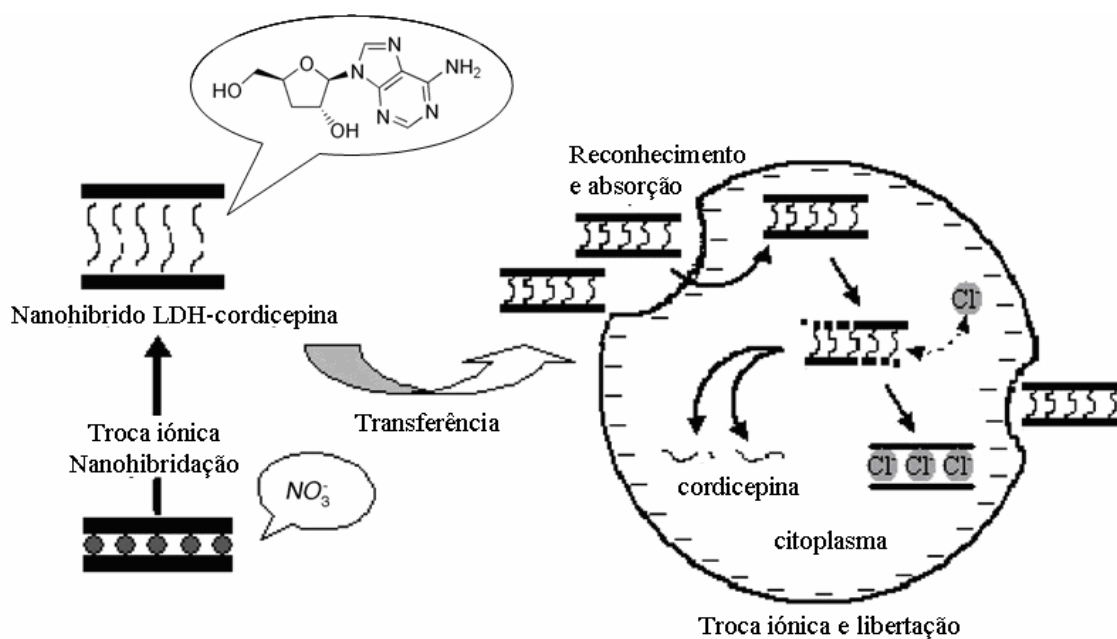


Figura 1.11: Representação esquemática dos passos envolvidos desde a síntese do LDH-cordicepina, passando pela libertação do fármaco na célula e posterior libertação de LDH^[52].

Também foi estudada a intercalação de várias vitaminas como o ácido ascórbico (vitamina C)^[53, 54, 56, 66], ácido retinóico (vitamina A)^[67], tocoferol (vitamina E)^[54, 66, 67]. O hospedeiro mais utilizado foi o ZnAl-LDH, mas o ácido ascórbico foi intercalado em MgAl-LDH e MgFe-LDH^[53]. Os aniões intercalados apresentam arranjos de monocamada (vitamina C) ou bicamada (vitamina E) como se pode ver na Figura 1.12. A vitamina C foi libertada, de forma controlada, do hospedeiro ZnAl-LDH a partir de uma solução aquosa de NaCl 0.08%.

Os LDHs-MgAl foram usados na intercalação da enzima *penicillin G acylase*, usada na preparação do ácido 6-aminopenicilínico, um importante intermediário na síntese de penicilinas semi-sintéticas^[69]. Foram também aplicados como hospedeiros do antibiótico fenoximetilpenicilin^[70] e de um fármaco usado no tratamento da osteoporose, o ácido 1-hidroxietilidene-1,1-difosfónico^[71]. A libertação dos fármacos foi conseguida por variação de pH.

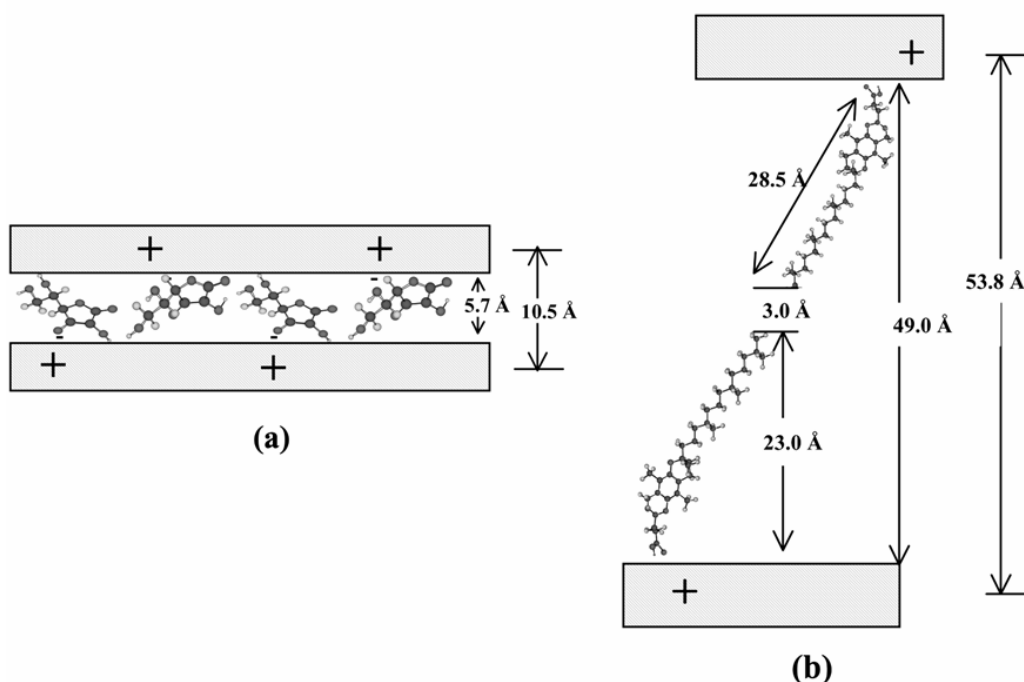


Figura 1.12: Representação dos LDHs (a) Zn_2Al -(vitamina C) e (b) Zn_3Al -(vitamina E)^[66].

Neste campo, encontram-se descritos na literatura outros trabalhos de investigação que demonstram que a utilização destes novos híbridos é uma alternativa viável para o armazenamento e libertação controlada de agentes bioativos^[57, 71].

Cosmética

A elevada capacidade de absorção, facilidade de efectuar trocas iónicas e o potencial de estabilização, levaram a que vários estudos explorassem o potencial dos LDHs em produtos cosméticos. Como exemplo, Yang et al. prepararam um LDH híbrido, Zn-Al -(vitamina C), e revestiram-no com sílica para melhorar a sua dispersão^[72]. Testes de permeabilidade mostraram que o híbrido tinha taxas mais elevadas de penetração na pele que a vitamina C pura. O híbrido Zn-Al -(vitamina C), efectivamente absorve desperdícios de pele e suor. A capacidade de absorção de óleo pelo material nano-híbrido foi muito elevada. A absorção de espécies como NaCl e ácidos gordos no suor e desperdícios da pele, leva à libertação do ácido ascórbico de forma a que este pode difundir lentamente para a epiderme na pele. O mecanismo proposto de libertação da vitamina C pode ser visto na Figura 1.13.

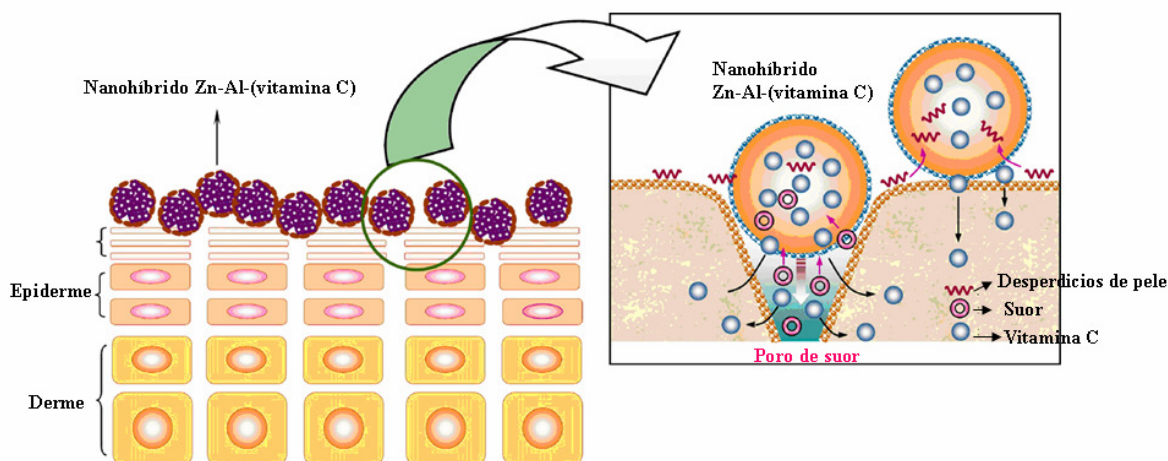


Figura 1.13: Representação do mecanismo proposto de troca da vitamina C por suor e desperdícios de pele num LDH híbrido de Zn-Al-(vitamina C)^[72].

Foram também efectuados estudos com várias espécies activas como protectores contra radiação UV^{[[73, 74]}. Encontram-se representados na Figura 1.14 dois exemplos.

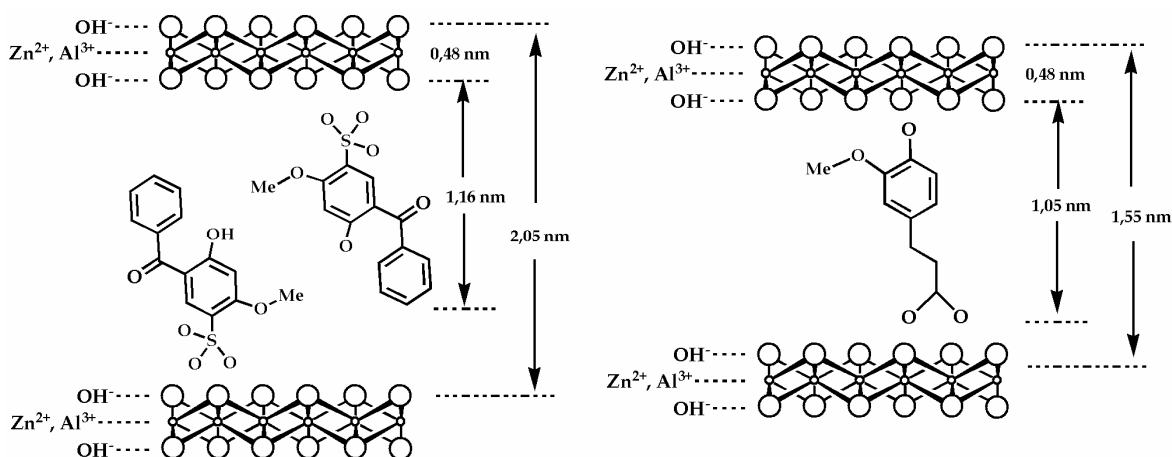


Figura 1.14: Representação esquemática de dois LDHs Zn₂Al-absorvente UV: (esquerda) ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico, (direita) ácido 4-hidroxi-3-metoxicinâmico.

Os estudos com estes LDHs híbridos, mostraram que a oxidação catalítica dos absorventes UV intercalados diminui drasticamente enquanto a sua capacidade de absorção da radiação UV aumenta exponencialmente. Ao mesmo tempo a libertação do agente activo do creme solar, quer em água do mar quer em água doce, torna-se negligenciável reduzindo a sua absorção pela pele.

1.8.2. Aplicações Catalíticas

A investigação de materiais do tipo hidrotalcite em catálise surgiu na década de 70 com o aparecimento da primeira patente que refere esta estrutura como um óptimo precursor para a preparação de catalisadores de hidrogenação^[38]. Desde então, estes materiais têm sido utilizados quer como catalisadores, devido à sua elevada área de superfície básica, quer como suportes para catalisadores, ou ainda como precursores de catalisadores^[18].

A utilização de LDHs quer como precursores quer como suportes de catalisadores constitui uma das aplicações mais promissoras deste tipo de materiais, sobretudo devido às características específicas dos óxidos mistos obtidos por calcinação controlada destes: elevada área superficial (100-300 m²/g), interdispersão homogénea e estabilidade térmica dos elementos, que por redução podem formar pequenos cristalitos metálicos estáveis, efeitos sinérgicos entre os elementos que favorecem propriedades básicas ou de hidrogenação invulgares, e por último, o chamado “efeito memória” que permite a recuperação da estrutura sob condições moderadas^[75].

Em catálise, uma área de estudo cuja importância tem aumentado é a substituição de bases líquidas (como o NaOH_(aq)) por catalisadores sólidos alcalinos. Por comparação, estes catalisadores sólidos são menos corrosivos, fáceis de separar do meio reaccional e verdadeiros catalisadores, as bases líquidas não o são, pelo que é necessário usar menores quantidades. Adicionalmente, não é necessário neutralizar o excesso de base, e os catalisadores podem ser reciclados, reduzindo significativamente o lixo produzido^[76]. Existe assim uma necessidade urgente de trabalho de investigação fundamental em novos materiais que funcionem como catalisadores básicos em reacções industriais relevantes.

Os LDHs têm sido estudados, como matrizes hospedeiras de catalisadores, em diversas reacções, nomeadamente em substituição de halogenetos, oxidações, reduções, polimerizações em particular como suportes de catalisadores Ziegler-Natta^[77] e síntese Fischer-Tropsch^[78]. Por exemplo: (a) Sels et al.^[79] estudaram a actividade catalítica de um LDH intercalado com tungstato na reacção de bromação oxidativa. Esta reacção é frequentemente utilizada na indústria na síntese de retardadores de chama, desinfectantes, fármacos antibactericidas e antivirais, mas envolve normalmente a utilização de bromo elementar, que é um poluente e é prejudicial para a segurança e saúde. Neste caso, concluíram que o catalisador heterogéneo é cem vezes mais activo do que o seu análogo homogéneo e, além do seu baixo custo e capacidade de reciclagem, consegue operar em condições moderadas, em vez das condições fortemente ácidas requeridas para este tipo de reacções com outros catalisadores; (b) Cantrell et al.^[80] prepararam vários MgAl-LDHs e testaram-nos com sucesso na trans-esterificação do gliceril-tributirato com metanol, para a produção de biodiesel; (c) Vários MgAl-LDHs intercalados com oxoespécies de W, V e Mo, foram estudados

por Maciucă et al.^[81] na produção de sulfolano (Figura 1.15). Este é um solvente industrial muito usado na extração e em processos extractivos por destilação de hidrocarbonetos aromáticos de elevada pureza em refinarias petrolíferas, assim como na remoção de H_2S , CO_2 e $\text{S}=\text{C}=\text{O}$ do gás natural.

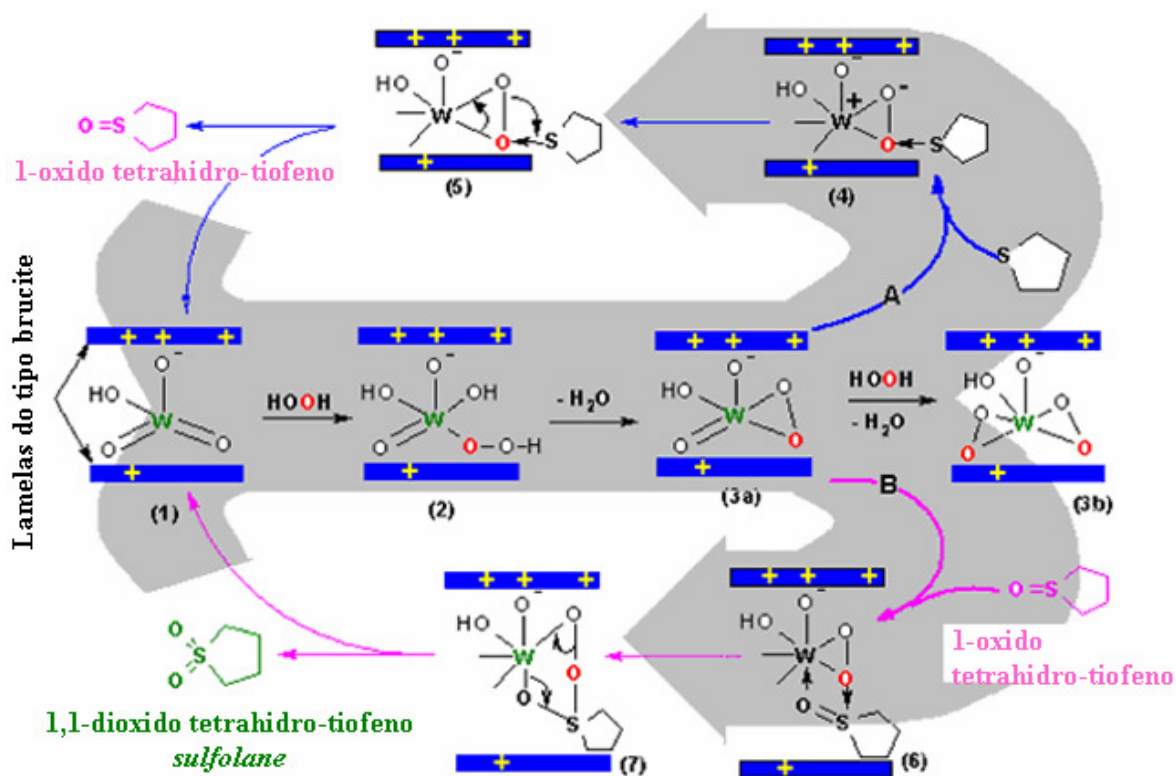


Figura 1.15: Mecanismo proposto para a oxidação de 1-oxido tetrahidro tiofeno usando H_2O_2 e o catalisador LDH-W^[81]

Outro exemplo, no uso da multifuncionalidade dos catalisadores baseados em LDHs, nas denominadas “sínteses em cascata” foi publicado por Kaneda *et al.*^[82], que utilizam espécies monoméricas de $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-OH}$ intercaladas num LDH do tipo Mg-Al em sínteses “one-pot” selectivas. Neste caso as espécies de ruténio e os sítios básicos na superfície do LDH catalisam 4 reacções sequenciais: deshidrogenação oxidativa, condensação aldólica, hidrogenação e reacção de Michael produzindo fenilacetonnitrilos dialquilo (Figura 1.16). Os nitrilos α -alquilados são importantes precursores na síntese de amidas, ácidos carboxílicos, cetonas e compostos bioactivos, sendo tradicionalmente sintetizados com haletos de alquilo e quantidades estequiométricas de bases inorgânicas. Alternativamente a alquilação α de nitrilos com álcoois é particularmente atractiva do ponto de vista económico e ambiental, tendo sido desenvolvidos alguns catalisadores a partir de complexos de metais de transição mas estes sofrem de baixa actividade ou baixa estabilidade e continuam a necessitar da adição de bases inorgânicas líquidas. O sistema catalítico, a que se refere

a Figura 1.16, demonstrou possuir várias vantagens em relação ao sistema tradicional industrial; além de possuir elevada actividade e selectividade catalíticas, é desnecessário o uso de bases inorgânicas homogêneas, o único produto secundário que se forma é água e é aplicável em síntese “one-pot”.

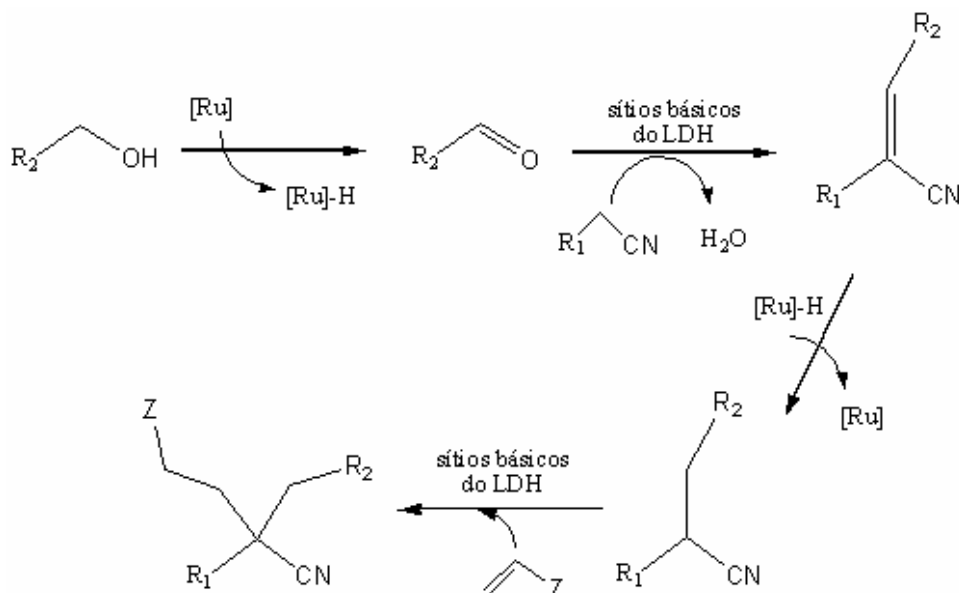


Figura 1.16: Representação esquemática das reacções em cascata sobre um LDH, $\text{Mg}_3\text{Al-RuOH}$, na síntese de fenilacetoneitrilos dialquilo. Esquema elaborado a partir dos resultados de Kaneda *et al.*^[82].

As reacções de oxidação parcial ou reforma a vapor de hidrocarbonetos, a síntese de metanol e outros álcoois, a reacção de metanização e o processo de Fischer-Tropsch^[78] envolvem vários catalisadores comerciais que contêm LDHs como suportes. Existem três processos gerais para obter estes catalisadores metálicos suportados: (i) a síntese de LDHs que contêm elementos com características redox na região interlamelar, (ii) por troca com um precursor metálico aniônico no espaço interlamelar e (iii) por deposição do precursor orgânico ou inorgânico no LDH precursor calcinado^[83].

O estado da arte, no uso de LDHs em catálise de oxidação, será desenvolvido em mais pormenor na Introdução dos Capítulos 4 e 5.

1.8.3. Outras aplicações

Muitas outras aplicações têm aparecido nos últimos anos. A região interlamelar é propícia à ocorrência de reacções fotoquímicas de moléculas fotoactivas^[13, 84, 85], e nesta área têm surgido vários trabalhos em materiais com propriedades luminescentes, síntese de novos pigmentos, etc.

Em termos ambientais os LDHs têm dois tipos de aplicações directas. Um é como adsorventes de poluentes: inorgânicos, tais como oxoaniões (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$), halogenetos (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), aniões radioactivos ($^{131}\text{I}^-$, ^{99}Mo), catiões de metais pesados (Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , $\text{As}^{3+/5+}$, $\text{Se}^{4+/6+}$) e poluentes orgânicos, como os fenóis, ácidos carboxílicos aromáticos, pesticidas, corantes, surfactantes aniônicos e polímeros orgânicos naturais^[38, 86-89]. O outro modo de aplicação ambiental é a de possibilitarem a libertação de forma controlada no ambiente de herbicidas ou mesmo de um regulador de crescimento de plantas, impossibilitando que estes não atinjam níveis indesejados^[90-93].

Desde que a Toyota Research Group levou a cabo o trabalho inicial na produção de nano-compósitos argila-(nylon 6)^[94, 95], que este tipo de nano-materiais tem sido “estado-da-arte” devido às novas características que são introduzidas nos polímeros pelos nano-aditivos inorgânicos. Os sistemas argila-polímero envolvendo LDHs têm sido menos estudados que os catiónicos devido às dificuldades de delaminação dos LDHs, por causa das fortes interacções electroestáticas, pequena distância interlamelar, e carácter hidrofílico da superfície da argila. Contudo, a possibilidade de se poderem alterar as propriedades dos LDHs devido à capacidade de troca iónica (2 a 3 vezes superior do que nas argilas catiónicas) e à síntese relativamente fácil converteram estes materiais numa classe emergente de cristais laminares, que parecem ser mais adequados na preparação de nano-compósitos cristalinos multifuncionais argila-polímero. Os LDHs podem, por exemplo, ser adicionados a polímeros, como o policloreto de vinilo (PVC), polipropileno e copolímero de acrilonitrilo, butadieno e estireno (ABS) conferindo-lhes uma maior estabilidade térmica, maior resistência à chama, e maior protecção da radiação ultravioleta^[38]. Vários estudos demonstraram que o hidróxido de magnésio e hidróxido de alumínio são bons aditivos não tóxicos, retardantes de fogo e supressores de fumo, para materiais poliméricos^[96, 97]. LDHs do tipo MgAl-CO_3 mostraram ser ainda mais eficientes como retardantes de fogo que os hidróxidos de magnésio e alumínio^[98, 99].

Também na electroquímica os LDHs encontram aplicação. Numerosos sensores e biosensores baseados em eléctrodos modificados por argilas têm sido fabricados desde 1978^[100]. A argila mais usada para modificar eléctrodos é a *smectita* (argila catiónica), contudo, Moustyr et al. mostrou que um LDH de Zn-Al, pode imobilizar enzimas na superfície de eléctrodos de forma mais eficiente que a argila catiónica *laponita*^[101, 102]. Por exemplo (i) Lun Wang et al. modificaram um eléctrodo de carbono com um LDH de Zn-Al intercalado com um surfactante e por intercalação de hemoglobina no LDH formaram um novo eléctrodo (hemoglobina/LDH-surfactante/eléctrodo carbono). Este eléctrodo modificado demonstrou boa actividade bio electrocatalítica na redução de H_2O_2 ^[103], (ii) Darder et al.^[104] intercalaram biopolímeros aniônicos em ZnAl-LDHs, e os materiais sintetizados foram incorporados numa pasta de carbono ou em matrizes de PVC para a obtenção de sensores potenciométricos e testados na determinação de iões cálcio, (iii) Cosnier et al.^[105] também

idealizaram um biosensor amperométrico para a detecção de As(V) e As(III) recorrendo a um LDH-Zn,Al intercalado simultaneamente por fosfatase ácida e polifenol oxidase.

Hidróxidos de níquel lamelares podem ser usados como células secundárias, mas as suas propriedades são melhoradas quando pela incorporação de outros metais se formam LDHs Ni/M ($M = \text{Co}^{[106]}$, $\text{Zn}^{[107]}$, $\text{Al}^{[108]}$, Cr ou $\text{Mn}^{[109]}$ e $\text{Fe}^{[110]}$).

1.9. Linhas orientadoras da dissertação

A presente dissertação compreende um Capítulo sobre complexos do tipo dioxomolibdénio e dioxotungsténio, que simulam centros activos de muitas metaloenzimas que executam transformações chave no metabolismo de compostos de azoto, enxofre e carbono nos seres vivos; dois outros Capítulos foram dedicados à intercalação de dioxocomplexos em suportes do tipo hidróxidos duplos lamelares (LDH); e com o intuito de aprofundar a aplicação de LDHs com pilares de bipyridina dicarboxilato foi estudada, num outro Capítulo, a intercalação de um complexo de cobre neste material e avaliada a sua aplicação como catalisador na oxidação de substratos orgânicos.

Detalhando um pouco mais, no Capítulo 2 descreve-se a síntese e a caracterização em solução e no estado sólido de vários dioxocomplexos contendo o centro $[\text{cis-MO}_2]^{2+}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) e os ligandos: ácido 3,4-diidroxibenzoico, ácido 2,3-diidroxibenzoico, ácido benzílico e o ácido D-(-)-quínico. O Capítulo 3 reporta-se ao estudo da intercalação do complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-dhb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em hidróxidos duplos lamelares. Foram analisados vários factores na síntese dos materiais funcionalizados, em particular, o LDH precursor (do tipo Zn-Al, Mg-Al e Li-Al), a temperatura de intercalação, o excesso de anião, e a mudança de metal no complexo a intercalar usando também o complexo análogo de tungsténio, $[\text{NMe}_4]_2[\text{WO}_2(3,4\text{-dhb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**). No Capítulo 4 um LDH de Zn-Al contendo pilares de 2,2'-bipyridina-5,5'-dicarboxilato foi estudado como ligando sólido na imobilização do fragmento $\text{MoO}_2(\text{SCN})_2$ e foi avaliada a sua aplicabilidade em reacções catalíticas de oxidação de olefinas. No Capítulo 5, com o objectivo de aprofundar a aplicação do LDH com pilares de 2,2'-bipyridina-5,5'-dicarboxilato foi estudada a intercalação do fragmento CuCl_2 neste material e avaliada a sua aplicação como catalisador na oxidação de substratos orgânicos.

1.10. Bibliografia

- [1] M. Pillinger, *EXAFS Studies of Polyoxometalates and Polyoxometalate-Pillared Layered Double Hydroxides*, Tese de Doutorado, Universidade de Southampton, 1994.
- [2] J.C. Villegas, O.H. Giraldo, K. Laubernds, S.L. Suib, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 5621.
- [3] E. Manasse, *Atti Soc. Toscana Sci. Nat.*, 24 (1915) 92.
- [4] W. Feitknecht, M. Gerber, *Helv. Chim. Acta*, 25 (1942) 131.
- [5] R. Allmann, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 24 (1968) 972.
- [6] H.F.W. Taylor, *Miner. Mag.*, 37 (1969) 338.
- [7] Z.P. Xu, G.Q. (Max) Lu, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 1055.
- [8] L. Pesic, S. Salipurovic, V. Markovic, D. Vucelic, W. Kagunya, W. Jones, *J. Mater. Chem.*, 2 (1992) 1069.
- [9] A.I. Khan e D. O'Hare, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 3191.
- [10] F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette, *Clays Clay Miner.*, 37 (1989) 396.
- [11] A. Vaccari, *Catal. Today*, 41 (1998) 53.
- [12] A. De Roy, C. Forano, J.P. Besse, in *Layered Double Hydroxides: Present and Future* (Ed.: V. Rives), Nova Science Publishers, Inc., New York (2001) p. 1-37.
- [13] S. Newman, W. Jones, *New. J. Chem.*, 22 (1998) 105.
- [14] J.J.B. Suárez, E.A.P. Mozo, S.T. Oyama, *Quim. Nova*, 27 (2004) 601.
- [15] V. Rives, S. Kannan, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 489.
- [16] H. Roussel, V. Briois, E. Elkaim, A. De Roy, J.P. Besse, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 5915.
- [17] I. Pálincó, *Nanopages 1*, 3 (2006) 295.
- [18] E.L. Crepaldi, J.B. Valim, *Quim. Nova*, 21 (1998) 300.
- [19] V. Rives, *Mater. Chem. Phys.*, 75 (2002) 19.
- [20] A. De Roy, C. Forano, J.P. Besse, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 311 (1998) 173.
- [21] C.J. Serna, J.L. White, S.L. Hem, *Clays Clay Miner.*, 25 (1977) 384.
- [22] J.L. Burba, *Crystalline Lithium Aluminates.*, The Dow Chemical Company, Midland, (1982) U.S.A., Patente: US 4348295
- [23] A.P. Nemudry, V.P. Isopov, N.P. Kotsupalo, V.V. Boldyrev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 31 (1986) 651.
- [24] K.R. Poeppelmeier, S.-J. Hwu, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 3297.
- [25] M. Nayak, T.R.N. Kutti, V. Jayaraman, G. Periaswamy, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 2131.
- [26] A.V. Besserguenev, A.M. Fogg, R.J. Francis, S. J. Price, D. O'Hare, V.P. Isopov, B.P. Tolochko, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 241.
- [27] C.J. Serna, J.L. Rendon, J.E. Iglesias, *Clays Clay Miner.*, 30 (1982) 180.
- [28] I. Sissoko, E.T. Iyagba, R. Sahai, P. Biloen, *J. Solid State Chem.*, 60 (1985) 283.
- [29] A.V. Besserguenev, A.M. Fogg, R.J. Francis, S. J. Price, D. O'Hare, V.P. Isupov, B.P. Tolochko, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 241.
- [30] J.W. Bocclair, P.S. Braterman, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 298.
- [31] J.W. Bocclair, P.S. Braterman, J. Jiang, S. Lou, F. Yarberry, *Chem. Mater.*, (1999) 303.
- [32] A.A. Iliseev, A.V. Lukashin, A.A. Vertegel, V.P. Tarasov, Y.D. Tret'yakov, *Dokl. Chem. (Trans. of Dokl. Akad. Nauk)*, 387 (2002) 339.
- [33] T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada, A. Tsunashima, *React. Solids*, 5 (1988) 219.
- [34] T. Stanimires, G. Kirov, *Appl. Clay Miner.*, 22 (2003) 295.
- [35] T. Stanimires, G. Kirov, E. Dinolova, *J. Mater. Sci. Lett.*, 20 (2001) 453.
- [36] W.J. McLaughlin, J.L. White, S.L. Hem, *J. Colloid Interface Sci.*, 165 (1994) 41.
- [37] O.P. Ferreira, *Desenvolvimento de Materiais Bidimensionais à Base de Al^{3+} e M^{2+} (Zn, Mg), para Uso na Remediação de Efluentes de Indústrias Têxteis.*, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- [38] F. Vacani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today*, 11 (1991) 173.
- [39] F. Millange, R.I. Walton, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 1713.

- [40] F. Leroux, M. Adachi-Pagano, M. Intissar, S. Chauvière, C. Forano, J.P. Besse, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 105.
- [41] G. Hu, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 17808.
- [42] M.L. Occelli, H.E. Robinson, in *Synthesis of Microporous Materials*, 1^a ed., Vol. 2, Van Nostrand Reinhold, New York, (1992) p. 108-169.
- [43] W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, 21 (1938) 766.
- [44] G.W. Brindley, S. Kikkawa, *Clays Clay Miner.*, 28 (1980) 87.
- [45] S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, 31 (1983) 305.
- [46] E. Kanazaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 286 (1996) 153.
- [47] N.T. Whilton, P.J. Vickers, S. Mann, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 1623.
- [48] Á. Fudala, I. Pálkó, I. Kiricsi, *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 4653.
- [49] Á. Fudala, I. Pálkó, I. Kiricsi, *J. Mol. Struct.*, 482 (1999) 33.
- [50] A.I. Khan, L. Lei, A.J. Norquist, D.M. O'Hare, *Chem. Commun.*, (2001) 2342.
- [51] V. Ambrogi, G. Fardella, G. Grandolini, M. Nochetti, L. Perioli, *J. Pharm. Sci.*, 92 (2003) 1407.
- [52] Q.Z. Yang, J. Yang, C.K. Zhang, *Int. J. Pharm.*, 326 (2006) 148.
- [53] S. Aisawa, N. Higashiyama, S. Takahashi, H. Hirahara, D. Ikematsu, H. Kondo, H. Nakayama, E. Narita, *Appl. Clay Sci.*, 35 (2007) 146.
- [54] J.-H. Choy, J.-S. Jung, J.-M. Oh, M. Park, J. Jeong, Y.-K. Kang, O.-J. Han, *Biomaterials*, 25 (2004) 3059.
- [55] K.M. Tyner, S.R. Shiffman, E.P. Gianellis, *J. Contr. Rel.*, 95 (2004) 501.
- [56] Y. Wang, E. Wang, L. Gao, L. Xu, *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 736.
- [57] M. del Arco, E. Cebadera, S. Gutiérrez, C. Martín, M.J. Montero, V. Rives, J. Rocha, M.A. Sevilla, *J. Pharm. Sci.*, 93 (2004) 1649.
- [58] M. Wei, S. Shi, J. Wang, Y. Li, X. Duan, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 2534.
- [59] J.-H. Choy, S.Y. Kwak, Y.J. Jeong, J.S. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 (2000) 4041.
- [60] J.-H. Choy, S.Y. Kwak, J. S. Park, Y. J. Jeong, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 1671.
- [61] L. Mohanambe, S. Vasudevan, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 15651.
- [62] B. Li, J. He, D.G. Evans, X. Duan, *Appl. Clay Sci.*, 27 (2004) 199.
- [63] J.-C. Dupin, H. Martiney, C. Guimon, E. Dumitru, I. Fechete, *Appl. Clay Sci.*, 27 (2004) 95.
- [64] X.-H. Peng, K.-L. Huang, F.-P. Jiao, X.-H. Zhang, J.-G. Yu, *J. Func. Mater.*, 37 (2006) 415.
- [65] D.M. O'Hare (2002) Patent: PIXXD2 WO 2002047729 A 220020620.
- [66] Jin-Ho Choy, Y.-H. Son, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 25 (2004) 1.
- [67] S.-H. Hwang, Y.-S. Han, J.-H. Choy, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 22 (2001) 1019.
- [68] L. Ren, J. He, S. Zhang, D.G. Evans, X. Duan, *J. Mol. Catal. B*, 18 (2002) 3.
- [69] W.-Z. Li, J. Lu, J.-S. Chen, G.-D. Li, Y.-S. Jiang, *J. Chem. Techn. Biotechn.*, 81 (2006) 89.
- [70] H. Nakayama, K. Takeshita, M. Tsuchioka, *J. Pharm. Sci.*, 92 (2003) 2419.
- [71] J. Tronto, M.J. dos Reis, F. Silvério, V. R. Balbo, J. M. Marchetti, J. B. Valim, *J. Phys. Chem. Solids*, 65 (2004) 475.
- [72] J.H. Yang, S.Y. Lee, Y.S. Han, K.C. Park, J.H. Choy, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 24 (2003) 499.
- [73] L. Perioli, V. Ambrogi, B. Bertini, M. Ricci, M. Nocchetti, L. Latterini, C. Rossi, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 62 (2006) 185.
- [74] Q. He, S. Yin, T. Sato, *J. Phys. Chem. Solids*, 65 (2004) 395.
- [75] F. Basile, A. Vacari, *Layered Double Hydroxides: Present and Future* (Ed.: V. Rives) Nova Science Publishers, Inc., New York (2001) p. 285-321.
- [76] H. C. Greenwell, P.J. Holliman, W. Jones, B.V. Velasco, *Catal. Today*, 114 (2006) 397.
- [77] B. F. Sels, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, *Catal. Rev.*, 43 (2001) 443.
- [78] G. Centi, S. Perathoner, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 107 (2008) 3.
- [79] B.F. Sels, D. De Vos, M. Buntinx, F. Pierard, A. K. De Mesmaeker, P. Jacobs, *Nature*, 400 (1999) 855.
- [80] D.G. Cantrell, L.J. Gillie, A.F. Lee, K. Wilson, *Appl. Catal. A: Gen.*, 287 (2005) 183.
- [81] A.-L. Maciuga, E. Dumitriu, F. Fajula, V. Hulea, *Appl. Catal. A: Gen.*, 338 (2008) 1.

- [82] K. Motokura, D. Nishimura, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 5662.
- [83] D. Tichit, B. Coq, *Cattech*, 7 (2003) 206.
- [84] U. Costantino, M. Nochetti, in *Layered Double Hydroxides: Present and Future* (Ed.: V. Rives), Nova Science Publishers, Inc., New York, 2001 p. 383-411.
- [85] M. Ogawa, K. Kuroda, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 399.
- [86] M. Zhang, E.J. Reardon, *Environ. Sci. Technol.*, 27 (2003) 2947.
- [87] O.P. Ferreira, S. Moraes, N. Durán, L. Cornejo, O. Alves, *Chemosphere*, 62 (2006) 80.
- [88] B. Wang, H. Zhang, D.G. Evans, X. Duan, *Mater. Chem. Phys.*, 92 (2005) 190.
- [89] L. Yang, Z. Shahrivari, P. Liu, M. Sahimi, T. Tsotsis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 6804.
- [90] M.Z. bin Hussein, A.H. Yahaya, Z. Zanail, L.H. Kian, *Sci. Technol. Adv. Mater*, 6 (2005) 956.
- [91] L.P. Cardoso, R. Celis, J. Cornejo, J.B. Valim, *J. Agric. Food Chem.*, 54 (2006) 5968.
- [92] A. Ragavan, A. Khan, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 4155.
- [93] M.Z. bin Hussein, Z. Zainal, A.H. Yahaya, D.W.V. Foo, *J. Contr. Rel.*, 82 (2002) 417.
- [94] Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchiand, O. Kamigaito, *Clay Miner*, 23 (1988) 27.
- [95] A. Usuki, Y. Koshima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchiand, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, 8 (1993) 1179.
- [96] J Lv, L.Z. Qiu, B.J. Qu, *Nanotechnology*, 15 (2004) 1576.
- [97] Z.P. Su, P.K. Jiang, Q. Li, P. Wei, Y. Zhang, *Polym. Compos.*, 13 (2005) 139.
- [98] L.C. Du, B.J. Qu, *Polym. Compos.*, 28 (2007) 131.
- [99] M.C. Costache, M.J. Heidecker, E. Manias, G. Camion, A. Frache, G. Beyer, *Polymer*, 48 (2007) 6532.
- [100] C. Mousty, *Appl. Clay Sci*, 27 (2004) 159.
- [101] J.V.D. Melo, S. Cosnier, C.Mousty, C.Martelet, N.J. Renault, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 4037.
- [102] D. Shan, S. Cosnier, C. Mousty, *Anal. Chem.*, 75 (2003) 3872.
- [103] M. Li, S. Chen, F. Ni, Y. Wang, L. Wang, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 7255.
- [104] M. Darder, M. López-Blanco, P. Aranda, F. Leroux, E. Ruiz- Hitzky, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 1969.
- [105] S. Cosnier, C. Mousty, X. Cui, X Yang, S Dong, *Anal. Chem.*, 78 (2006) 4985.
- [106] R.S. Jayashree, P.V. Kamath, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) 761.
- [107] H. Chen, J.M. Wang, T. Pan, H.M. Xiao, J.Q. Zhang, C.N. Cao, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002). 489.
- [108] H. Chen, J.M. Wang, T. Pan, Y.L. Zhao, J.Q. Zhang, C.N. Cao, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) 1399.
- [109] R.S. Jayashree, P.V. Kamath, *J. Power Sources*, 107 (2002) 120.
- [110] H. Sakaebe, H. Uchino, M. Azuma, M. Shikano, S. Higuchi, *Solid State Ionics*, 15 (1998) 35.

Capítulo 2

**Síntese e caracterização de complexos do tipo $[\text{NMe}_4]_2[\text{MO}_2\text{L}_2]$,
(M = Mo, W; L = ácido 3,4-di-hidroxibenzóico, ácido benzílico,
ácido quínico)**

ÍNDICE

2.1. Introdução	31
2.2. Síntese dos dioxocomplexos	32
2.3. Caracterização dos dioxocomplexos	
Análise Elementar	33
Métodos Espectroscópicos	
Espectroscopia de infravermelho e Raman	34
Ressonância magnética nuclear	35
2.3.1. Estudos de raios-X de monocristal	
Princípios de design cristalino	37
Sistemas cristalinos com o ligando 3,4-H₃dhb	38
Sistemas cristalinos com o ligando 2,3-H₃dhb	46
Sistema cristalino do complexo [NMe₄]₂[Mo₂O₅(C₂O₄)₂(H₂O)₂] (1a)	55
2.4. Conclusões	58
2.5. Bibliografia	60

2.1. Introdução

O molibdénio e o tungsténio formam parte do centro activo de muitas metaloenzimas que executam transformações chave no metabolismo de compostos de azoto, enxofre e carbono^[1-5]. A presença do fragmento *cis*-dioxomolibdénio(VI), *cis*-MoO₂²⁺, nas formas oxidadas de certas enzimas tem estimulado a investigação das propriedades químicas, espectroscópicas e estruturais^[6-14] de novos compostos, nos quais o centro metálico de Mo(VI) e/ou o seu análogo de W(VI) se encontram coordenados a vários tipos de ligandos. A química de coordenação do molibdénio(VI) e do tungsténio(VI) é assim de grande importância no transporte dos metais do seu ambiente aquoso natural até às suas formas últimas nos sistemas biológicos. Esta importância tem motivado estudos de interacções com ligandos de interesse biológico, incluindo, por exemplo, o catecol^[15-19], os hidroxi(poli)carboxilatos (*e.g.* ácido glicólico^[20, 21]), o ácido láctico^[20], o ácido málico^[22], o ácido mandélico^[23], o ácido benzílico^[24, 25], o ácido cítrico^[26, 27], o ácido homocítrico^[28], o ácido tartárico^[29], o ácido quínico^[30], o ácido salicílico^[31], e os ácidos di-hidroxibenzóicos (H₃dhb) como o ácido 2,3-di-hidroxibenzóico (2,3-H₃dhb) e o ácido 3,4-di-hidroxibenzóico (3,4-H₃dhb)^[32-36].

Os ácidos di-hidroxibenzóicos possuem propriedades de interesse biológico^[37-41] e são também candidatos interessantes para formar estruturas híbridas porque podem, em princípio, ligar-se aos iões metálicos pelos oxigénios dos grupos carboxilato e hidróxido^[42, 43]. Mesmo que o grupo carboxilato não esteja envolvido directamente na ligação, os complexos metálicos podem ligar-se entre si por pontes de hidrogénio entre os grupos ácidos carboxílicos originando redes uni-, bi e tridimensionais. O ácido 2,3-di-hidroxibenzóico tem o potencial de funcionar como um ligando do tipo catecolato pelos oxigénios desprotonados dos grupos 2,3-di-hidroxi ou como um ligando do tipo salicilato pela desprotonação dos oxigénios do grupo carboxílico e do grupo 2-hidroxi. Estudos no estado sólido (*e.g.* estruturas cristalinas) de complexos ou mesmo de cristais orgânicos é consideravelmente reduzida, muito provavelmente devido ao passo de cristalização. Nas estruturas dos complexos [NMe₄]₂[MoO₂(2,3-H₃dhb)₂].1.5H₂O^[32], [PPh₄]₂[MoO₂(2,3-H₃dhb)₂]^[33], [PPh₄]₂[Mo₄O₆(μ-O)₄(μ₃-OMe)₂(2,3-H₃dhb)₂]^[36] e [ReOCl(2,3-H₃dhb)(PPh₃)₂]^[44] que são as únicas estruturas determinadas de complexos com o ácido 2,3-di-hidroxibenzóico, o anião 2,3-H₃dhb²⁻ funciona exclusivamente como ligando catecolato. Na única estrutura conhecida de um complexo com o ligando 3,4-di-hidroxibenzoato, [Cd(3,4-H₂dhb)₂(H₂O)₃].HCl.(3,4-H₃dhb).2.5H₂O^[45], o anião 3,4-H₂dhb⁻ apresenta-se como um quelato bidentado pelos oxigénios dos grupos carboxilatos.

Neste capítulo, foi estudada a síntese e caracterização de vários complexos dioxomolibdénio(VI) e dioxotungsténio(VI) com ligandos de oxigénio. Apresenta-se também a estrutura cristalina e molecular de complexos monoméricos com os ácidos 2,3- e 3,4-di-

hidroxibenzóicos. Foi ainda explorada a química supramolecular destes complexos tendo em conta as redes formadas por pontes de hidrogénio.

2.2. Síntese dos dioxocomplexos

Foram sintetizados vários dioxocomplexos contendo o fragmento *cis*- MO_2^{2+} ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) e os ligandos ácido 3,4-di-hidroxibenzóico (3,4- H_3dhb), ácido 2,3-di-hidroxibenzóico (2,3- H_3dhb), ácido benzílico ($\text{H}_2\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$) e o ácido D-(-)-quínico ($\text{H}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$).

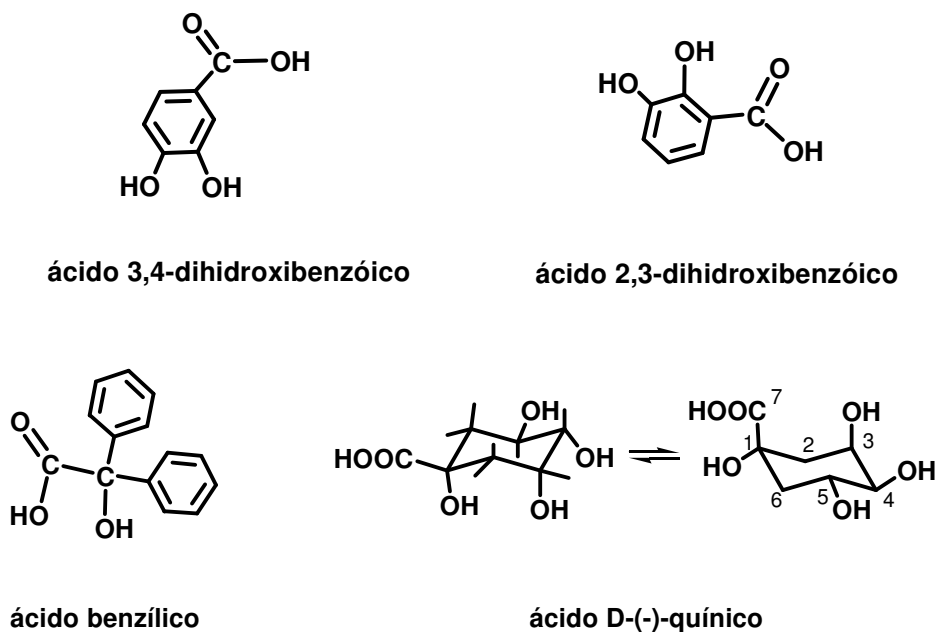


Figura 2.1: Representação esquemática dos ligandos.

O complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**) foi preparado pelo refluxo, durante 14 h, de uma solução aquosa contendo ácido molíbdico ($\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 3,4- H_3dhb e hidróxido de tetrametilamónio. A solução resultante foi filtrada, evaporada e o sólido resultante lavado abundantemente com Et_2O quente, THF e CH_2Cl_2 . O mesmo método foi seguido para os outros complexos mudando apenas o ligando e usando ácido túngstico (H_2WO_4) para os complexos de W, $[\text{NMe}_4]_2[\text{WO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2]$ (**2**), $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(2,3\text{-Hdhb})_2]$ (**3**), $[\text{NMe}_4]_2[\text{WO}_2(2,3\text{-Hdhb})_2]$ (**4**), $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3)_2]$ (**5**) e $[\text{NMe}_4]_2[\text{WO}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3)_2]$ (**6**), $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)_2]$ (**7**) e $[\text{NMe}_4]_2[\text{WO}_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)_2]$ (**8**).

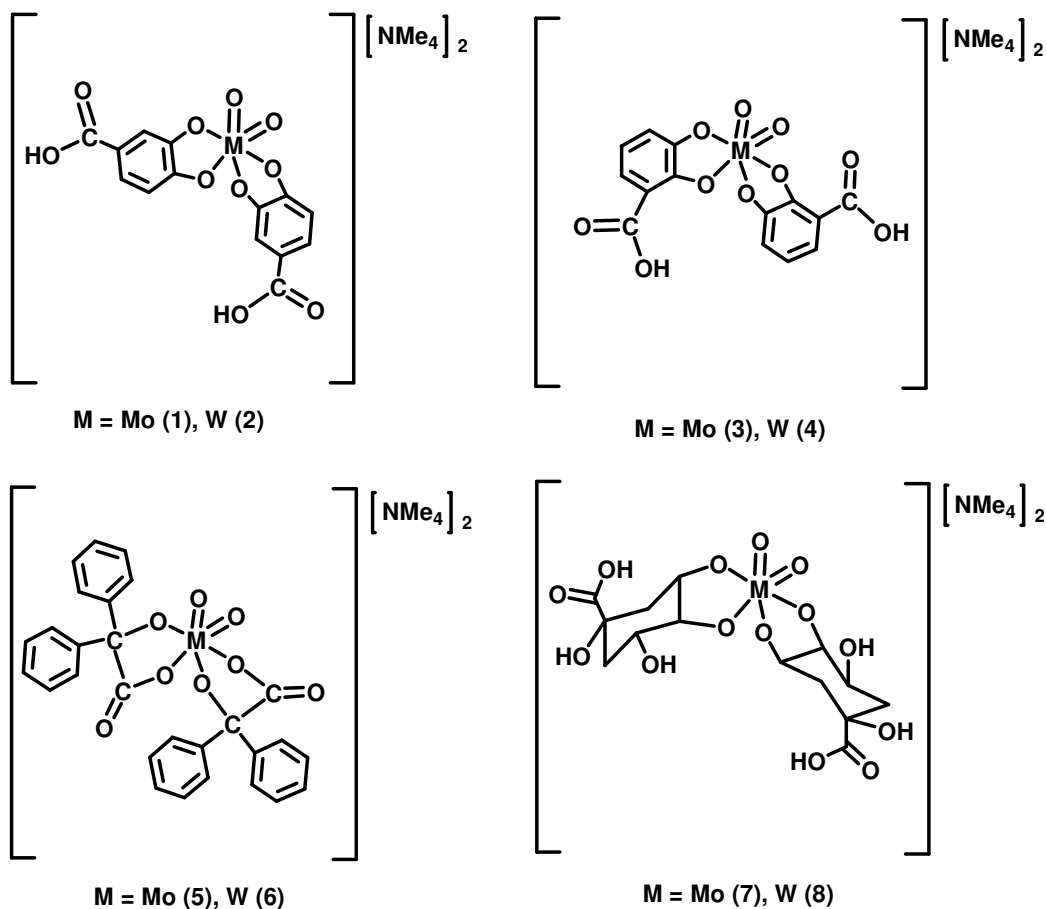


Figura 2.2: Representação esquemática dos complexos 1-8 pretendidos.

A estabilidade do complexo **1** foi estudada em meio fortemente ácido (solução aquosa de ácido nítrico), obtendo-se o complexo **1a**.

2.3. Caracterização dos dioxocomplexos

2.3.1. Análise Elementar

Pelos resultados obtidos da análise elementar dos complexos sintetizados, foi possível chegar às respectivas fórmulas moleculares que se encontram na Tabela 2.1.

As fórmulas moleculares encontradas foram as esperadas e é de referir que o complexo **5** não apresenta água porque devido ao seu elevado carácter higroscópico foi necessário deixá-lo em agitação em Et₂O durante umas horas antes de ser seco e caracterizado.

Tabela 2.1: Valores de análise elementar dos compostos sintetizados.

Compostos	Composição química (wt %) ^a		
	C	H	N
[NMe ₄] ₂ [MoO ₂ (3,4-dhb) ₂].6H ₂ O (1)	38,15 38,38	6,65 6,44	4,85 4,62
[NMe ₄] ₂ [WO ₂ (3,4-dhb) ₂].6H ₂ O (2)	34,23 34,03	5,55 5,71	3,85 3,61
[NMe ₄] ₂ [MoO ₂ (2,3-dhb) ₂].2H ₂ O (3)	43,12 42,86	5,64 5,89	4,85 4,54
[NMe ₄] ₂ [WO ₂ (2,3-dhb) ₂].2H ₂ O (4)	37,88 37,51	5,32 5,15	4,38 3,98
[NMe ₄] ₂ [MoO ₂ (C ₁₄ H ₁₀ O ₃) ₂] (5)	58,99 59,34	6,18 6,09	3,64 3,84
[NMe ₄] ₂ [WO ₂ (C ₁₄ H ₁₀ O ₃) ₂].2H ₂ O (6)	50,56 50,71	5,98 5,67	3,74 3,29
[NMe ₄] ₂ [MoO ₂ (C ₇ H ₁₀ O ₆) ₂].2H ₂ O (7)	39,24 38,27	7,28 6,71	4,11 4,06
[NMe ₄] ₂ [WO ₂ (C ₇ H ₁₀ O ₆) ₂].H ₂ O (8)	34,83 34,66	6,56 6,08	3,65 3,67
[NMe ₄] ₂ [Mo ₂ O ₅ (C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂] (1a)	23,11 22,80	4,78 4,46	4,28 4,43

^a valores teóricos em itálico

2.3.2. Métodos Espectroscópicos

Espectroscopia de infravermelho e Raman

Todos os complexos exibem as bandas típicas *cis*-MO₂²⁺ (M = Mo, W), com as vibrações de elongação simétrica no intervalo 900-916 cm⁻¹ mais fortes no Raman e mais fracas no IV, e as vibrações de elongação assimétrica no intervalo 860-880 cm⁻¹ mais fracas no Raman e mais fortes no IV^[32].

As bandas de intensidade média/forte no intervalo 1618-1693 cm⁻¹ para os complexos **1-4**, **7** e **8** correspondem à vibração $\nu_{\text{assim}}(\text{C}=\text{O})$ do grupo ácido carboxílico. No caso dos compostos **1-4** estas bandas apresentam-se praticamente sem deslocação comparadas com os ligandos livres 3,4-H₃dhb (1675 cm⁻¹) e 2,3-H₃dhb (1679 cm⁻¹). Para **1-4** as bandas por volta de 1482 e 1272 cm⁻¹ correspondem a um modo de vibração do anel aromático $\nu(\text{C}=\text{C})$ envolvendo a ligação C–C entre os dois átomos de oxigénio, e a vibração da ligação catecolato $\nu(\text{C}-\text{O})$ ^[34, 46, 47], respectivamente. Estas duas últimas bandas também se encontram presentes nos ligandos livres mas com uma intensidade significativamente mais baixa. O aumento de intensidade nestas bandas no complexo

relativamente ao ligando livre é consistente com uma coordenação catecolato do ligando ao metal^[46]. A coordenação do tipo catecolato é também suportada por uma banda no Raman a 1280 cm^{-1} nos complexos com o ligando 3,4-dhb e 1260 cm^{-1} para o 2,3-dhb. No caso dos complexos **7** e **8** a nova banda a *ca.* 1400 cm^{-1} é atribuível à vibração $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ e a banda a *ca.* de 1296 cm^{-1} deve corresponder à vibração $\nu(\text{C}-\text{O})$.

Ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN dos complexos **1-8** vêm confirmar que os compostos obtidos foram os pretendidos.

No caso de ^1H RMN (Tabela 2.2), os espectros obtidos para os complexos **1-4** apresentam três ressonâncias distintas atribuíveis à presença de um isômero (cêntrico) em solução, provavelmente o isômero *endo,endo* para **4** e o isômero *exo,exo* para **1**, **2** e **3** (Figura 2.4), que serão os isômeros predominantes, esperados pelas descrições cristalinas a partir dos estudos de raios-X de monocristal. Os espectros dos complexos **5** e **6** apresentam apenas o esperado multiplete formado pela sobreposição dos vários sinais dos prótons aromáticos, a 7,29 e 7,37 ppm, respectivamente. No caso dos compostos com o ácido D-(-)-quínico, complexos **7** e **8**, os espectros apresentam valores esperados para complexos com coordenação salicilato como os publicados por M.L. Ramos et al.^[30] (ver Figura 2.3). Contudo, para distinguir se a coordenação ocorre apenas por grupos hidróxilo, ou por uma ligação do tipo salicilato, a espectroscopia por ^{13}C RMN é mais conclusiva, pois apresenta desvios no C^1 e C^7 muito significativas (Tabela 2.3).

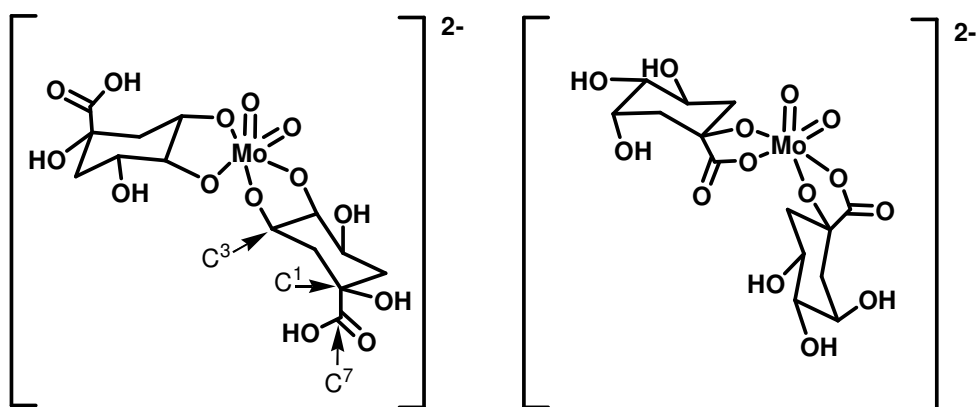


Figura 2.3: Representação esquemática dos complexos $[\text{Mo}_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)_2]$ com coordenação apenas por grupos hidróxilo (à esquerda) e contendo coordenação do tipo salicilato (à direita).

Tabela 2.2: Valores em ppm dos desvios químicos de ^1H RMN dos complexos **1-8**.

	H ²		H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶		NMe ₄
1	7,24 (d, 2H)		---	---	6,79 (d, 2H)	7,28 (q, 2H)		2,99
2	7,26 (d, 2H)		---	---	6,79 (d, 2H)	7,29 (q, 2H)		3,01
3	---		---	6,78 (dd, 2H)	6,50 (t, 2H)	7,16 (dd, 2H)		2,98
4	---		---	6,89 (dd, 2H)	6,66 (t, 2H)	7,23 (dd, 2H)		3,02
5	7,29 (m, 20H)							2,99
6	7,37 (m, 20H)							3,01
	equatorial	axial				equatorial	axial	
7	1,91 (tq, 2H)	1,74 (td,2H)	4,00 (m, 2H)	3,40 (m, 2H)	3,90 (m, 2H)	2,19 (m, 2H)	1,60	3,01
8	1,90 (m, 2H)	1,76 (m,2H)	4,01 (m, 2H)	3,40 (m, 2H)	3,90 (m, 2H)	2,14 (m, 2H)	1,60	3,00

Os espectros de ^{13}C RMN dos complexos **7** e **8** apresentam desvios para C^1 e C^7 , cerca de 13 ppm e 5,5 ppm, respectivamente. Estes desvios são muito superiores aos restantes carbonos do ciclo ($\leq 1,5$ ppm) o que só pode ser entendido como tendo o ligando coordenação salicilato (Figura 2.3), pois é a que tem estes carbonos mais próximos do centro metálico e consequentemente com maiores desvios.

Tabela 2.3: Valores em ppm dos desvios químicos de ^{13}C RMN dos complexos **7** e **8** assim como do ligando livre $\text{H}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$.

	C^1	C^2	C^3	C^4	C^5	C^6	C^7
$\text{H}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$	78,53	38,93	71,88	76,78	68,54	42,25	182,86
7	92,09	39,68	73,31	78,10	69,88	43,54	188,02
8	91,45	39,74	73,40	78,32	69,88	42,50	188,84

2.3.3. Estudos de raios-X de monocristal

Os complexos **1-4**, obtidos por evaporação lenta das soluções aquosas dos respectivos sólidos, são altamente cristalinos e no caso do complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**) também se obteve cristais usando uma solução aquosa do complexo **1** com 1 equivalente de MgCl_2 , identificado ao longo do texto por **1-Mg**.

Princípios de design cristalino

O uso de ácido molíbdico ou túngstico leva à formação de dioxocomplexos coordenados aos ácidos di-hidroxibenzoicos. Uma pesquisa na base de dados CSD^[48, 49] mostra claramente que na grande maioria de complexos deste tipo, o ângulo poliédrico $\angle(\text{Mo}=\text{O} \text{ ou } \text{W}=\text{O})$ varia num intervalo relativamente pequeno de 99,0 a 113,8°, de entre 1710 entradas na base de dados. Assim, para um ambiente de coordenação octaédrico típico os dois grupos oxo irão muito provavelmente ocupar posições *cis* com as quatro posições restantes a serem tomadas pelos dois ligandos orgânicos. Nos compostos **1-4**, apesar da presença de um grupo ácido carboxílico nos ligandos, e de acordo com o observado em complexos relacionados, a coordenação ao centro metálico M^{VI} via salicilato (envolvendo o grupo carboxilato e o grupo hidróxido *orto*) ou um simples *syn,syn*-quelato (apenas o grupo carboxílico) não são esperados. A coordenação *O,O*-catecolato, encontrada foi a esperada tal como descrito por Griffith^[32], Parsons^[33], Karaliota^[36] e Perlepes^[45]. Por exemplo, um recente estudo teórico^[50], mostra que para o ácido 2,3- H_2dhhb a forma mais estável da molécula ocorre quando o grupo carboxílico se encontra praticamente co-planar com o anel aromático e envolvido em pontes de hidrogénio intra-moleculares com um grupo hidróxido de uma molécula vizinha. Assim, baseado nestas evidências, era esperada a coordenação via grupos hidroxilos desprotonados. Por outro lado, apesar de para o ácido 3,4- H_2dhhb esta interação molecular não ser possível e a desprotonação dos grupos hidroxilo apenas se dar a $\text{pH} > 9,5$ (após desprotonação do grupo carboxílico)^[51], é de crer que o balanço energético deve ser mais favorável na formação de catecolatos do que na formação de *syn,syn*-quelatos simples via grupos carboxilato.

No caso da presença de dois ligandos catecolato, em arranjos octaédricos, se forem consideradas todas as permutas possíveis na coordenação dos ligandos 3,4- Hdhhb e 2,3- Hdhhb , é possível antecipar a existência de três coordenações possíveis: dois complexos cêntricos mais um acêntrico (Figura 2.4). Enquanto o espectro de RMN de $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(2,3\text{-Hdhhb})_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ em CD_3OD revelou a presença dos isómeros *endo,endo* (maioritário) e *endo,exo* (minoritário) apenas o isómero *endo,endo* foi encontrado na estrutura cristalina.

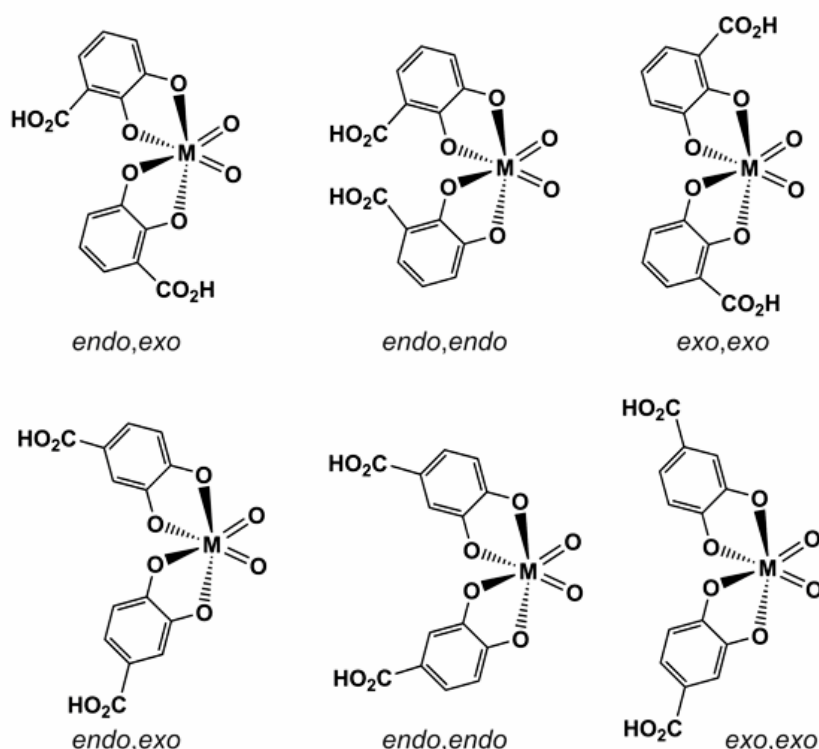


Figura 2.4: Representação esquemática dos isômeros configuracionais possíveis para os complexos aniônicos $[\text{MO}_2(\text{L})_2]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ ou W ; $\text{L} = 2,3\text{-Hdhb}^{2-}$ ou $3,4\text{-Hdhb}^{2-}$).

Sistemas cristalinos com o ligando 3,4-H₃dhb

Com o ligando ácido 3,4-di-hidroxibenzóico, foram obtidos dois compostos idênticos de elevada cristalinidade com as fórmulas $[\text{NMe}_4]_2[\text{MO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [$\text{M} = \text{Mo}$ (**1**), W (**2**)], que cristalizam sistema monoclinico com as ausências sistemáticas a indicarem o grupo espacial centrossimétrico $\text{C}2\text{c}$ (Tabela 2.4). Apesar de haver muitos exemplos na literatura com estudos em solução de complexos com este ligando, os estudos no estado sólido são muito raros com apenas uma estrutura publicada de um complexo de Cd^{2+} , $[\text{Cd}(3,4\text{-H}_2\text{dhb})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{HCl} \cdot (3,4\text{-H}_3\text{dhb}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ^[45]. Notavelmente, os derivados metoxi têm sido significativamente mais explorados^[52-58], provavelmente porque o bloqueio dos grupos hidroxilo promovem a coordenação pelo grupo carboxilato, resultando em complexos de mais fácil cristalização. Para além do complexo aniônico $[\text{MO}_2(3,4\text{-dhb})_2]^{2-}$, as unidades assimétricas de **1** e **2** contêm ainda dois contra-íões $[\text{NMe}_4]^+$ e várias moléculas de água de cristalização. Estas moléculas de água ocupam parcialmente 10 posições cristalográficas distintas que somadas dão origem a seis unidades. Devido às enormes semelhanças entre os dois compostos, a descrição cristalina será focada no complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**); assim, a não ser que seja referido, os aspectos descritos para o complexo **1** são válidos para o complexo de tungstênio **2**. Curiosamente, a recristalização do

complexo **1** na presença de cátions Mg^{2+} deu origem a um composto distinto, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NMe}_4)[\text{MoO}_2(3,4\text{-d}hb)(3,4\text{-Hd}hb)]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (**1-Mg**) (Tabela 2.4), que contém um complexo aniônico diferente $[\text{MoO}_2(3,4\text{-d}hb)(3,4\text{-Hd}hb)]^{3-}$, obtido através do fragmento $[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hd}hb)_2]^{2-}$ pela desprotonação de um dos grupos carboxílicos.

Os complexos aniônicos $[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hd}hb)_2]^{2-}$ dos compostos **1** e **2** exibem um eixo não cristalográfico *pseudo*- C_2 que passa no centro metálico e pela bissetriz do ângulo formado por $\text{O}(1)\text{--M}(1)\text{--O}(2)$ (Figura 2.5 (a)). Contudo, enquanto os complexos aniônicos em **1** e **2** são cêntricos, a desprotonação do grupo ácido carboxílico terminal C(1) origina um complexo aniônico acêntrico $[\text{MoO}_2(3,4\text{-d}hb)(3,4\text{-Hd}hb)]^{3-}$ em **1-Mg** (Figura 2.5 (b)). Como será explicado à frente esta mudança subtil implica uma alteração na carga total do complexo, e a posição do átomo de hidrogénio do grupo carboxílico protonado têm consequências importantes na estrutura supramolecular do composto **1-Mg**.

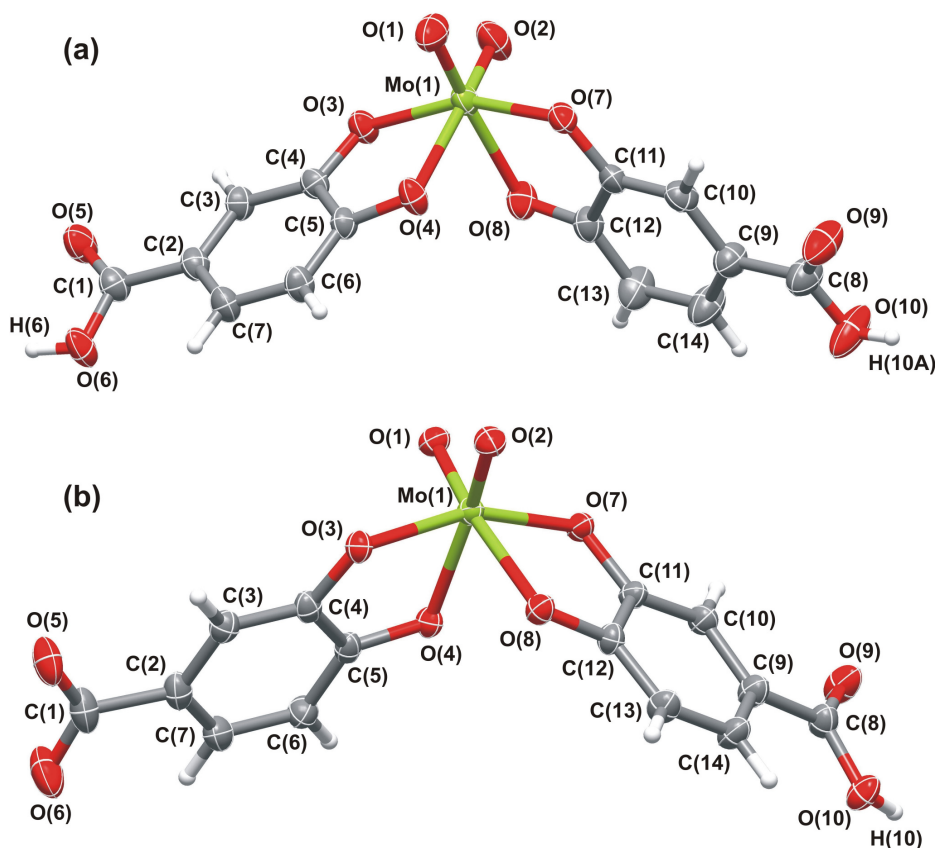


Figura 2.5: Representação esquemática do (a) complexo mononuclear cêntrico $[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hd}hb)_2]^{2-}$ do composto **1** e (b) complexo mononuclear acêntrico $[\text{MoO}_2(3,4\text{-d}hb)(3,4\text{-Hd}hb)]^{3-}$ do composto **1-Mg**. O comprimento das ligações e os ângulos destes centros de coordenação encontram-se nas Tabelas 2.5 e 2.6.

Os fragmentos cristalograficamente independentes do ácido 3,4-di-hidroxibenzoico (dois 3,4-Hd hb^{2-} nos compostos **1** e **2**, assim como as espécies 3,4-d hb^{3-} e 3,4-Hd hb^{2-} no composto **1-Mg**) estão todos quelados-*O,O* ao centro M^{VI} pelos dois grupos hidroxilo desprotonados, formando

assim a ligação designada por ligação catecolato gerando quatro ligações de coordenação ao Mo (Figura 2.5). As ligações no octaedro de coordenação distorcido $\{MO_6\}$ são completadas por mais dois grupos oxo que se apresentam *cis*-coordenados no plano equatorial (Figura 2.5). De facto, o comprimento das ligações Mo=O [de 1,705(3) a 1,736(3) Å] e W=O [de 1,739(6) Å a 1,747(5) Å] são significativamente mais curtas que nas restantes ligações M–O, exercendo marcadamente o seu efeito *trans* nas ligações opostas M(1)–O(4) e M(1)–O(8), Tabela 2.6 e Figura 2.5. Para mais, o aumento da ligação *trans*-M–O é acompanhado pela diminuição do comprimento da ligação C–O dos grupos hidróxilo envolvidos. Por exemplo, no caso dos compostos **1** e **1-Mg**, o comprimento médio da ligação C–O para os grupos hidróxilos *trans* e *cis* ao grupo oxo, M=O, é de 1,31 Å vs 1,34 Å e 1,33 Å vs 1,37 Å, respectivamente. Por outro lado, a elevada distorção associada aos centros de coordenação octaédricos nos complexos, é também claramente marcada quando os ângulos internos das ligações do octaedro são considerados. Enquanto os ângulos *cis* se apresentam no intervalo 75,74(11)-108,08(13)° para **1** e **1-Mg**, e 76,4(2)-106(3)° para **2**, os ângulos *trans* apresentam valores muito mais elevados 156,86(12)-164,59(12)° para os compostos de Mo e 155,0(2)-164,9(2)° para o de W. Estas distorções evidentes nos centros de coordenação M^{6+} aparecem, sobretudo, devido à presença dos dois grupos *cis* coordenados oxo, M=O: por um lado o já referido efeito *trans* destes grupos está na origem de grandes ângulos internos octaédricos *cis* e por outro lado, a elevada densidade electrónica destes grupos origina uma repulsão mutua, elevando a ângulos O(1)–M(1)–O(2).

Apesar de os grupos ácido carboxílico, do ligando 3,4-dhb não possuírem um grupo hidróxilo adjacente que os force à co-planaridade com os anéis aromáticos aos quais estão ligados (como se verá mais à frente para os complexos **3** e **4**), para os compostos **1**, **2** e **1-Mg** estes grupos encontram-se praticamente no plano definido pelos anéis (Figura 2.5). Por exemplo, enquanto em **1** os ângulos diedros fora-de-plano são de apenas 7,0(3)° para o grupo C(1) e 9,5(3)° para o grupo C(8), no complexo **1-Mg** esta planaridade é ainda mais evidente com ângulos de 6,8(7)° e 4,4(7)° para os mesmos grupos, respectivamente. Em **1** e **2**, cada grupo ácido carboxílico está envolvido num arranjo estrutural centrossimétrico $R_2^2(8)^{[59]}$ com outro grupo igual de um complexo vizinho, originando a formação de uma corrente supramolecular unidimensional (1D) por pontes de hidrogénio (Figura 2.6(a) e Tabela 2.5). Esta conformação entre grupos ácido carboxílico é altamente estável e origina um tipo de arranjo estrutural no estado sólido específico^[60].

Tabela 2.4: Dados dos cristais e do refinamento das estruturas dos compostos $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}_2(3,4\text{-Hdhb})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [M = Mo (1), W (2)] e $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NMe}_4)_4[\text{MoO}_2(3,4\text{-dhb})(3,4\text{-Hdhb})]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (1-Mg).

	1	2	1-Mg
Fórmula empírica	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{MoN}_2\text{O}_{16}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{W}$	$\text{C}_{44}\text{H}_{100}\text{MgMo}_2\text{N}_4\text{O}_{39}$
Massa relativa	688,53	776,44	1525,47
Descrição do cristal	blocos vermelhos	placas amarelas	blocos castanhos
Tamanho do cristal (mm)	0,26×0,18×0,10	0,08 × 0,02 × 0,02	0,16 × 0,07 × 0,02
Temperatura (K)	100(2)	150(2)	120.0(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	$C2/c$	$C2/c$	$P\bar{1}$
a (Å) ^a	31,0591(8)	29,934(3)	9,0557(18)
b (Å) ^b	15,1002(4)	15,2415(15)	11,770(2)
c (Å) ^c	15,5518(4)	15,5372(17)	15,814(3)
α (°)	—	—	91,92(3)
β (°)	114,157(1)	113,226(4)	94,14(3)
γ (°)	—	—	94,21(3)
Volume (Å ³)	6655,0(3)	6514,2(12)	1675,4(6)
Z	8	8	1
$\rho_{\text{calculado}}$ (g cm ⁻³)	1,374	1,583	1,512
μ (mm ⁻¹)	0,462	3,615	0,482
θ intervalo (°)	3,55 – 25,35	3,61 – 25,35	3,56 – 27,42
Intervalo dos valores dos índices	-37 ≤ h ≤ 37 -18 ≤ k ≤ 17 -18 ≤ l ≤ 18	-35 ≤ h ≤ 31 -18 ≤ k ≤ 17 -18 ≤ l ≤ 18	-11 ≤ h ≤ 11 -15 ≤ k ≤ 14 -20 ≤ l ≤ 20
Reflexões adquiridas	46584	41297	20179
Reflexões independentes	6068 ($R_{\text{int}} = 0,0514$)	5537 ($R_{\text{int}} = 0,1148$)	7564 ($R_{\text{int}} = 0,0454$)
Índices R finais [I>2σ(I)]	$R_1 = 0,0509$ $wR_2 = 0,1471$	$R_1 = 0,0486$ $wR_2 = 0,0958$	$R_1 = 0,0601$ $wR_2 = 0,1365$
Índices R finais (dados totais)	$R_1 = 0,0666$ $wR_2 = 0,1577$	$R_1 = 0,0780$ $wR_2 = 0,1038$	$R_1 = 0,0778$ $wR_2 = 0,1482$
Maior diferença de pico e vazio (e Å ⁻³)	0,862 e -0,622	1,425 e -1,567	1,131 e -1,121

$$^a R1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|; \quad ^b wR2 = \sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]};$$

$$^c w = 1 / \left[\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP \right] \text{ onde } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

Tabela 2.5: Comprimentos dos ângulos seleccionados (°) da coordenação presente nos octaedros e nos compostos $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M = Mo (1), W (2)) e $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NMe}_4)_4[\text{MoO}_2(3,4\text{-dhb})(3,4\text{-Hdhb})]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (1-Mg).

	1	2	1-Mg
O(1)–M(1)–O(2)	102,97(17)	101,8(3)	101,92(14)
O(1)–M(1)–O(3)	102,72(14)	106,3(2)	102,39(13)
O(1)–M(1)–O(4)	91,39(15)	90,4(2)	91,89(13)
O(1)–M(1)–O(7)	89,24(14)	90,9(2)	89,32(13)
O(1)–M(1)–O(8)	162,86(14)	163,7(2)	164,59(12)
O(2)–M(1)–O(3)	88,89(13)	91,6(2)	89,17(13)
O(2)–M(1)–O(4)	161,02(14)	164,9(2)	161,71(13)
O(2)–M(1)–O(7)	106,36(13)	102,7(2)	108,08(13)
O(2)–M(1)–O(8)	89,73(15)	91,3(2)	87,36(13)
O(3)–M(1)–O(4)	75,74(11)	76,4(2)	76,05(11)
O(3)–M(1)–O(7)	158,16(12)	155,0(2)	156,86(12)
O(3)–M(1)–O(8)	88,80(12)	82,65(19)	89,89(11)
O(4)–M(1)–O(7)	85,90(11)	76,4(2)	83,76(11)
O(4)–M(1)–O(8)	79,05(12)	78,27(19)	81,98(11)
O(7)–M(1)–O(8)	76,02(11)	76,69(19)	76,02(11)

Tabela 2.6: Comprimentos das ligações seleccionadas (Å) da coordenação presente nos octaedros $\{\text{MO}_6\}$ nos compostos $[\text{NMe}_4]_2[\text{MO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M = Mo (1), W (2)) e $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NMe}_4)_4[\text{MoO}_2(3,4\text{-dhb})(3,4\text{-Hdhb})]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (1-Mg).

	1	2	1-Mg
M(1)–O(1)	1,705(3)	1,747(5)	1,736(3)
M(1)–O(2)	1,721(3)	1,739(6)	1,719(3)
M(1)–O(3)	2,007(3)	1,968(5)	1,999(3)
M(1)–O(4)	2,128(3)	2,154(5)	2,140(3)
M(1)–O(7)	1,977(3)	1,989(5)	1,970(3)
M(1)–O(8)	2,138(3)	2,145(5)	2,174(3)

A geometria angular de cada complexo aniônico $[\text{Mo}_2(3,4\text{-dhb})_2]^{2-}$ é transferida para a cadeia supramolecular (Figura 2.6(a)), cujo empacotamento no estado sólido induz a presença de canais largos paralelos ao eixo-*c* da célula unitária (Figura 2.6(b)) preenchidos pelos contra-íons de tetrametilamônio e as moléculas de água de cristalização.

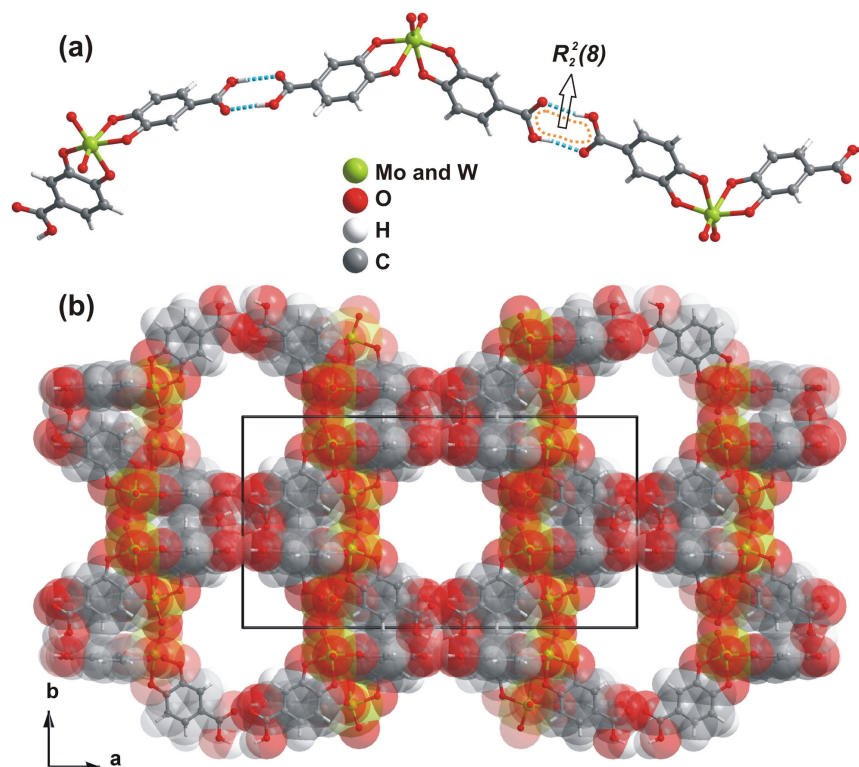


Figura 2.6: (a) Representação esquemática da rede 1D formada por pontes de hidrogénio (cadeia infinita) envolvendo os complexos adjacentes $[\text{Mo}_2(3,4\text{-dhb})_2]^{2-}$ presentes na estrutura cristalina do composto **1** e **2**. As pontes de hidrogénio estão representadas como um tracejado azul. (b) Sobreposição da representação “ball-and-stick” e a representação “space-filling” do empacotamento cristalino do composto **1**, visto segundo a direcção [001] da célula unitária, enfatizando os canais 1D que são preenchidos pelos contra-íons $[\text{NMe}_4]^+$ e pelas moléculas de água de cristalização desordenadas (não mostrados).

No caso do complexo aniônico do composto $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NMe})_4[\text{Mo}_2(3,4\text{-dhb})(3,4\text{-Hdhb})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (**1-Mg**) a planaridade dos grupos carboxílicos protonados $[\text{C}(8)]$ pode ser vista como uma consequência directa do empilhamento $\pi \cdots \pi$ entre dois ligandos $3,4\text{-Hdhb}^{2-}$ pertencentes a complexos vizinhos (distância média entre os ligandos de cerca de 3,4 Å), com interações cooperativas, relativamente fortes [$d(\text{O} \cdots \text{O}) = 2,679(4)$ Å] e altamente direccionais [$\angle(\text{OHO}) = 169(4)^\circ$] das pontes de hidrogénio. Estes contactos supramoleculares levam à formação de dímeros aniônicos com a geometria e orientação representada na Figura 2.7(a).

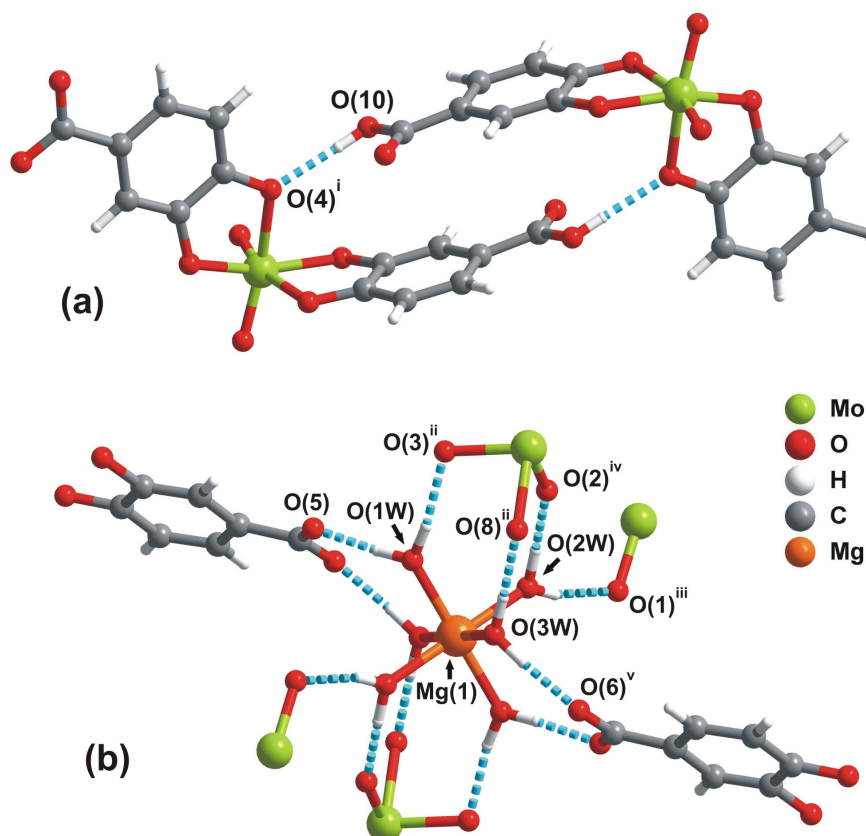


Figura 2.7: Representação esquemática das pontes de hidrogénio envolvendo os complexos $[\text{MoO}_2(3,4\text{-dhb})(3,4\text{-Hdhb})]^{3-}$ e $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ presentes na estrutura cristalina do composto **1-Mg**. (a) interações cooperantes entre dois complexos $[\text{MoO}_2(3,4\text{-dhb})(3,4\text{-Hdhb})]^{3-}$ vizinhos pelo grupo ácido carboxílico protonado $[\text{O}(10)\text{--H}(10)\cdots\text{O}(4)^i]$; (b) Pontes de hidrogénio, designadas por 4 arranjos distintos $R_2^2(8)$, ligando as moléculas de água coordenadas (pertencentes ao catião $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) a seis complexos de Mo^{6+} vizinhos. Foram omitidos os átomos de hidrogénio por uma questão de clareza e as pontes de hidrogénio estão representadas por um tracejado azul. Para detalhes nestas interações consultar a Tabela 2.7.

Os grupos carboxilato C(1) exibem um desvio ligeiramente superior à planaridade (cerca de $6,8^\circ$) porque estão envolvidos apenas em pontes de hidrogénio com duas águas coordenadas do catião cristalograficamente independente $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, Figura 2.7 (b). Arranjos estruturais semelhantes são encontrados entre os átomos *fac*-[O(2)/O(3)/O(8)] de cada octaedro $\{\text{MoO}_6\}$ e três moléculas cristalograficamente independentes de água coordenada, Figura 2.7 (b). Assim, a função estrutural do catião $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ pode ser vista como uma âncora estrutural: por um lado, actua como contra-íão (daí a proximidade ao grupo ácido carboxílico desprotonado), e por outro lado, estabelece pontes de hidrogénio $\text{O--H}\cdots\text{O}$ fortes e altamente direccionais com seis complexos aniónicos vizinhos $[\text{MoO}_2(3,4\text{-dhb})(3,4\text{-Hdhb})]^{3-}$, Tabela 2.7, originando uma estrutura supramolecular tridimensional (3D) robusta, Figura 2.8. É importante realçar que a robustez desta estrutura é claramente evidente a partir da própria estrutura cristalina: enquanto todos os átomos que compõem a estrutura puderam ser facilmente refinados usando parâmetros anisotrópicos de

deslocamento, as espécies químicas localizadas dentro dos canais (moléculas de água de cristalização e os cátions de tetrametilamônio, $[\text{NMe}_4]^+$) encontram-se severamente afectadas por desordem térmica.

Tabela 2.7: Detalhes geométricos das pontes de hidrogénio (distâncias em Å e ângulos em graus) presentes nos compostos $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [$\text{M} = \text{Mo}$ (1), W (2)] e $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NMe}_4)_4[\text{MoO}_2(3,4\text{-dhb})(3,4\text{-Hdhb})]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (1-Mg).^a

	D–H...A	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{DHA})$
1	O(6)–H(6)...O(5) ⁱ	2,621(4)	169
	O(10)–H(10)...O(9) ⁱⁱ	2,613(5)	175
2	O(6)–H(6)...O(5) ⁱⁱⁱ	2,614(9)	166(12)
	O(10)–H(10)...O(9) ^{iv}	2,593(8)	161(9)
1-Mg	O(10)–H(10)...O(4) ^v	2,679(4)	169(4)
	O(1W)–H(1A)...O(5)	2,627(4)	174(4)
	O(1W)–H(1B)...O(3) ^{vi}	2,825(4)	168(4)
	O(2W)–H(2A)...O(1) ^{vi}	2,826(4)	166(4)
	O(2W)–H(2B)...O(2) ^{viii}	2,705(4)	167(5)
	O(3W)–H(3A)...O(6) ^{ix}	2,724(5)	173(4)
	O(3W)–H(3B)...O(8) ^{vi}	2,795(4)	174(5)

^a Transformações geométricas usadas para gerar átomos equivalentes:

(i) $-x+1/2, y, -z+1/2$;

(ii) $-x+1, -y, -z+1$;

(iii) $-x+1, y, -z+1/2$;

(iv) $-x, -y+1, -z$;

(v) $2-x, 2-y, 2-z$;

(vi) $1-x, 1-y, 1-z$;

(vii) $2-x, 1-y, 1-z$;

(viii) $x, -1+y, z$; (ix) $1-x, -y, 1-z$.

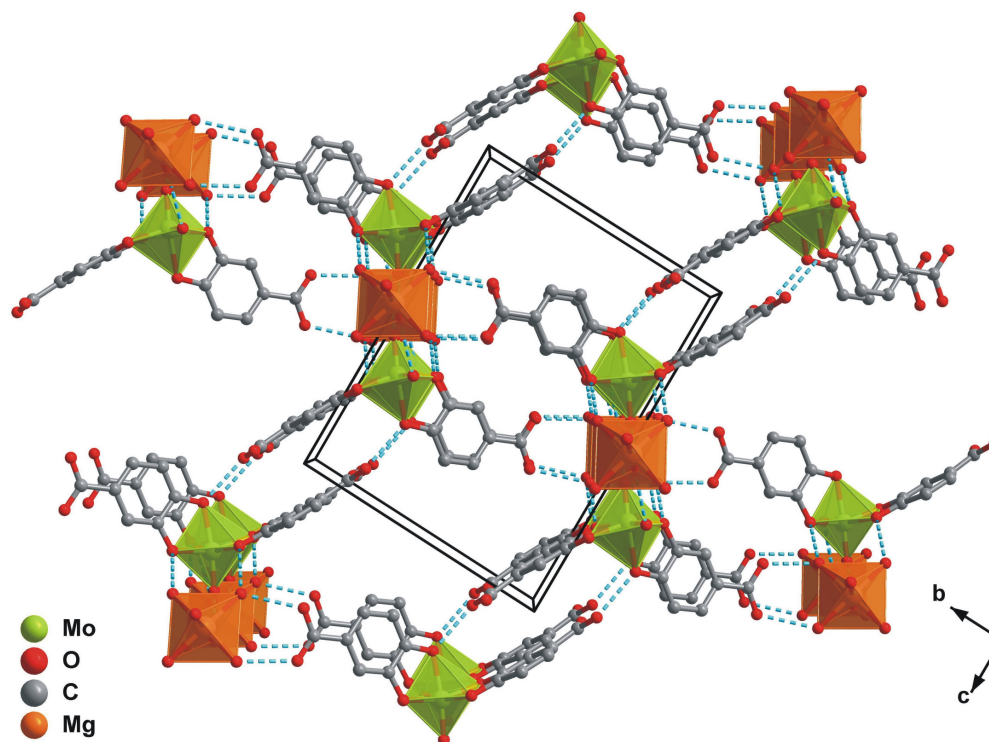


Figura 2.8: Representação mista “ball-and-stick” e poliédrica da sub-estrutura envolvendo os complexos $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{MoO}_2(3,4\text{-dhb})(3,4\text{-Hdhb})]^{3-}$, vistos em perspectiva ao longo da direcção $[100]$ da célula unitária. Por uma questão de clareza da figura foram omitidos os átomos de hidrogénio, os catiões $[\text{NMe}_4]^+$ e moléculas de água de cristalização. As pontes de hidrogénio estão representadas como um tracejado azul.

Sistemas cristalinos com o ligando 2,3- H_3dhb

Foram obtidos compostos cristalinos com as fórmulas $[\text{NMe}_4]_2[\text{MO}_2(2,3\text{-Hdhb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [$\text{M} = \text{Mo}$ (**3**) ou W (**4**)]. Apesar de ambos os compostos terem formulas moleculares semelhantes, contendo um complexo *cis*-dioxomolibdénio(VI) ou *cis*-dioxotungsténio, $[\text{MO}_2(2,3\text{-Hdhb})_2]^{2-}$, dois catiões tetrametilamónio $[\text{NMe}_4]^+$ e duas moléculas de água, apresentam uma simetria cristalina diferente: enquanto o composto de molibdénio (**3**) cristaliza no sistema cristalino monoclinico com as ausências sistemáticas a indicarem o grupo espacial $P2_1/n$, o composto de tungsténio (**4**) cristaliza num sistema de mais elevada simetria, ortorrômbico, e no grupo espacial $Pbca$ (Tabela 2.8). Os dois compostos são assim polimorfos supramoleculares como será descrito em mais detalhe nos parágrafos seguintes. Complexos idênticos com centros metálicos de Mo^{VI} e exibindo geometrias de coordenação semelhantes já foram publicados, por Griffith *et al.* $[\text{NMe}_4]_2[\text{MO}_2(2,3\text{-Hdhb})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ^[32] e outro mais recentemente por Parsons *et al.* $[\text{PPh}_4]_2[\text{MO}_2(2,3\text{-Hdhb})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ^[33]. No entanto, apesar das elevadas semelhanças com os fragmentos aniônicos

destes compostos e dos compostos **3** e **4**, o número de moléculas de água de cristalização e o contra-íão (na estrutura publicada por Parsons) diferem dos compostos estudados neste Capítulo.

Tabela 2.8: Dados dos cristais e do refinamento das estruturas dos compostos $[\text{NMe}_4]_2[\text{MO}_2(2,3\text{-Hdhd})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [M = Mo (**3**), W (**4**)].

	3	4
Fórmula empírica	$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{MoN}_2\text{O}_{12}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{W}$
Massa relativa	616,47	704,38
Descrição do cristal	Blocos vermelhos	Placas amarelas
Tamanho do cristal (mm)	$0,50 \times 0,45 \times 0,40$	$0,10 \times 0,08 \times 0,04$
Temperatura (K)	100(2)	150(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrômico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$Pbca$
a (Å) ^a	8,7354(2)	19,8546(6)
b (Å) ^b	13,5613(4)	11,1752(3)
c (Å) ^c	22,4453(6)	24,7722(6)
α (°)	—	—
β (°)	90,173(1)	90
γ (°)	—	—
Volume (Å ³)	2658,93(12)	5496,4(3)
Z	4	8
$\rho_{\text{calculado}}$ (g cm ⁻³)	1,540	1,702
$F(000)$	1280	2816
μ (mm ⁻¹)	0,557	4,265
θ intervalo (°)	3,58 – 29,13	3,65 – 26,37
Intervalo dos valores dos índices	$-11 \leq h \leq 11$ $-17 \leq k \leq 18$ $-30 \leq l \leq 29$	$-24 \leq h \leq 24$ $-13 \leq k \leq 13$ $-30 \leq l \leq 29$
Reflexões adquiridas	65006	66193
Reflexões independentes	7122 ($R_{\text{int}} = 0,0451$)	5601 ($R_{\text{int}} = 0,0606$)
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0369$ $wR_2 = 0,0883$	$R_1 = 0,0550$ $wR_2 = 0,1347$
Índices R finais (dados totais)	$R_1 = 0,0481$ $wR_2 = 0,0938$	$R_1 = 0,0731$ $wR_2 = 0,1461$
Maior diferença de pico e vazio (e Å ⁻³)	0,818 e -0,767	9,287 e -2,120

$$^a R1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|; \quad ^b wR2 = \sqrt{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]};$$

$$^c w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP] \quad \text{onde } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

Alem disso, o composto cristalino **4** é o primeiro exemplo de um complexo com ligandos derivados do ácido 2,3-di-hidroxibenzóico contendo um centro metálico de W com a estrutura cristalina completamente determinada.

Uma característica relevante comum aos dois compostos $[\text{NMe}_4]_2[\text{MO}_2(2,3\text{-Hdhb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{M} = \text{Mo}$ (**3**), W (**4**)] é a ocorrência de um complexo aniônico $[\text{MO}_2(2,3\text{-Hdhb})_2]^{2-}$, tal como nos complexos já descritos com o ligando 3,4- H_3dhb , que exibe uma simetria não cristalográfica *pseudo*- C_2 relativamente a um eixo hipotético que passa pelo centro metálico M^{VI} e bissecta o ângulo $\text{O}(1)\text{--M}(1)\text{--O}(2)$, ver Figura 2.9.

As estruturas cristalinas de **3** e **4** confirmam que os ligandos estão coordenados aos centros metálicos por ligações quelato-*O,O* pelos dois grupos hidroxilo desprotonados $[\text{O}(3)/\text{O}(4)$ e $\text{O}(7)/\text{O}(8)]$, isto é, através de ligações catecolato (Figura 2.9). A configuração geométrica dos complexos é a representada na figura 2.4 como *endo,endo*.

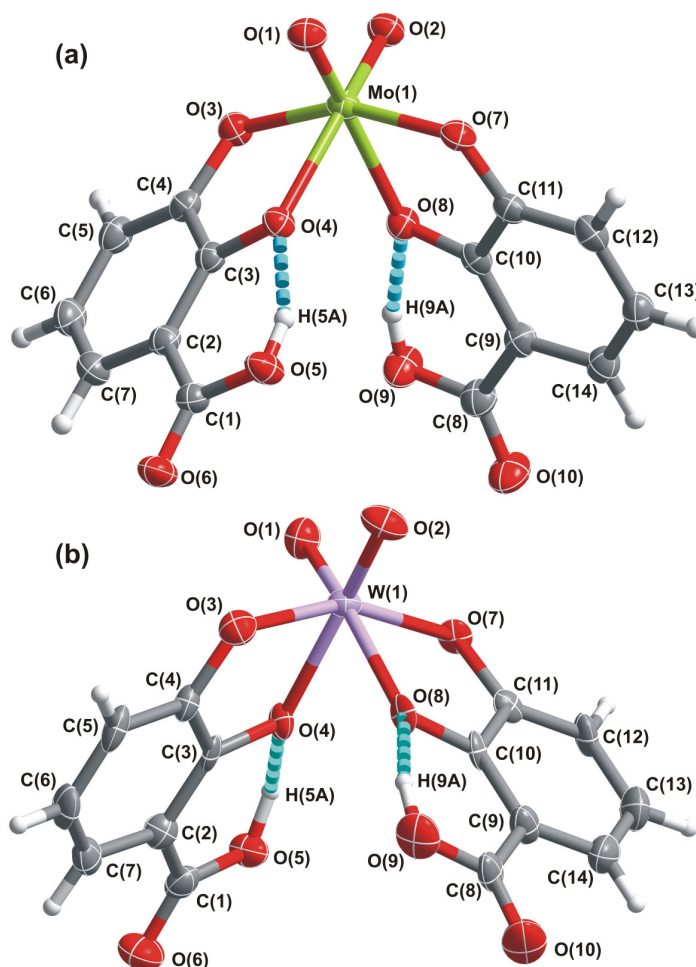


Figura 2.9: Representação esquemática dos complexo mononucleares aniônicos (a) $[\text{MoO}_2(2,3\text{-Hdhb})_2]^{2-}$ (**3**) e (b) $[\text{WO}_2(2,3\text{-Hdhb})_2]^{2-}$ (**4**). As elipsóides térmicas estão apresentadas a 50% do seu nível de probabilidade. O comprimento das ligações e os ângulos destes centros de coordenação encontram-se na Tabela 2.9.

Estes complexos aniônicos apresentam uma geometria octaédrica distorcida $\{\text{MO}_6\}$, com os grupos oxo *cis*-coordenados [O(1) e O(2)] no plano equatorial, Figura 2.9. Tal como esperado, o comprimento das duas ligações M=O [1,7169(16) e 1,7196(16) Å no composto **3**, e 1,727(6) e 1,735(3) Å no composto **4**] são significativamente mais curtas do que nas restantes ligações M–O, exercendo marcadamente o seu efeito-*trans* nas ligações simples opostas. De facto, o comprimento das ligações M(1)–O(4) e M(1)–O(8) [2,1708(15) e 2,1816(16) Å em **3**; 2,161(5) e 2,196(5) Å em **4**] são marcadamente mais longas do que as envolvendo os oxigénios *meta* do ligando orgânico, M(1)–O(3) e M(1)–O(7) [1,9528(16) e 1,9930(16) Å em **3**; 1,986(5) e 1,955(5) Å em **4**], Figura 2.9 e Tabela 2.9.

Tabela 2.9: Comprimentos de ligações seleccionadas (Å) e ângulos (°) da coordenação presente nos octaedros $\{\text{MO}_6\}$ nos compostos $[\text{NMe}_4]_2[\text{MO}_2(2,3\text{-Hdhb})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [M = Mo (**3**) ou W (**4**)].

	3	4		3	4
M(1)–O(1)	1,7169(16)	1,735(6)	O(1)–M(1)–O(2)	103,26(8)	103,0(3)
M(1)–O(2)	1,7196(16)	1,727(6)	O(1)–M(1)–O(3)	106,14(8)	105,4(2)
M(1)–O(3)	1,9528(16)	1,986(5)	O(1)–M(1)–O(4)	90,77(7)	89,4(2)
M(1)–O(4)	2,1708(15)	2,162(5)	O(1)–M(1)–O(7)	90,64(7)	93,3(2)
M(1)–O(7)	1,9930(16)	1,955(5)	O(1)–M(1)–O(8)	161,01(7)	163,3(2)
M(1)–O(8)	2,1816(16)	2,196(5)	O(2)–M(1)–O(3)	90,25(7)	91,0(2)
			O(2)–M(1)–O(4)	162,90(7)	163,9(2)
			O(2)–M(1)–O(7)	101,41(7)	101,8(2)
			O(2)–M(1)–O(8)	92,22(7)	91,7(3)
			O(3)–M(1)–O(4)	76,32(6)	75,8(2)
			O(3)–M(1)–O(7)	156,91(7)	154,4(2)
			O(3)–M(1)–O(8)	84,42(6)	81,9(2)
			O(4)–M(1)–O(7)	87,96(6)	87,4(2)
			O(4)–M(1)–O(8)	76,20(6)	77,7(2)
			O(7)–M(1)–O(8)	75,37(6)	75,7(2)

Apesar do padrão 2+2+2 para as distâncias das ligações M...O, as ligações simples Mo–O e W–O, encontradas no intervalo 1,9528(16)-2,1816(16) Å e 1,955(5) Å-2,196(5) Å respectivamente, e as ligações Mo=O e W=O estão de acordo com este tipo de compostos, como foi confirmado por pesquisas na base de dados CSD (versão 5.29, Novembro de 2007 com duas actualizações)^[48, 49]: para Mo–O–C_{aromático} e W–O–C_{aromático}, enquanto as distâncias Mo–O se encontram no intervalo 1,85-2,58 Å (249 entradas com uma mediana de 1,96 Å), a distância da ligação W–O foram encontradas no intervalo 1,86-2,17 Å (19 entradas com uma mediana de 1,96 Å). A distorção do ambiente de coordenação octaédrica à volta do centro metálico, é realçada quando são considerados os ângulos internos do poliedro, com os ângulos *cis* e *trans* nos intervalos 76,20(6)-106,14(8)° ou 156,91(7)-162,90(7)°, e 75,7(2)-105,4(2)° ou 154,2(2)-163,9(2)°, para **3** e **4** respectivamente. Estas distorções são uma consequência directa da presença dos dois grupos oxo *cis*-coordenados: por um lado devido ao, já referido, efeito *trans* das ligações oxo que originam uma elevada distribuição de ângulos octaédricos internos *cis* e por outro lado a elevada densidade electrónica destes grupos, que originam uma repulsão mutua entre si, originando o ângulo O(1)–M(1)–O(2) de 103,26(8)° no composto **3** e 103,0(3)° no composto **4**. Para mais, devido à coordenação catecolato do ligando 2,3-Hdhb²⁻, os ângulos formados na coordenação destes fragmentos estão restritos a um intervalo reduzido devido à geometria interna destas moléculas orgânicas. No caso dos compostos **3** e **4** encontram-se entre 75,37(6)° e 76,32(6)° (Tabela 2.9, Figura 2.9).

Apesar de nenhum dos grupos carboxílicos estar directamente coordenado ao centro metálico, estes apresentam-se essencialmente co-planares em relação ao respectivo anel aromático, tal como nos complexos com o ligando 3,4-H₃dhb (Figura 2.8 e Figura 2.4). Os ângulos diedros fora-de-plano são de apenas 7,2° e 5,1° no complexo **3** e 4,0° e 5,5° no complexo **4** para o grupo C(1) e C(8) respectivamente. Esta planaridade pode ser entendida como uma consequência directa das ligações intramoleculares por pontes de hidrogénio O–H...O que ligam o grupo ácido carboxílico com o grupo hidroxilo *orto*, formando um arranjo estrutural S₁^[59] O(5)–H(5A)...O(4) e O(9)–H(9A)...O(8), Figura 2.9 e Tabela 2.10. Notavelmente, esta característica estrutural é comum a todos os compostos relacionados encontrados na literatura^[32, 33, 36] e está de acordo com a forma mais estável desta molécula orgânica isolada^[50]. Adicionalmente, em ambos os complexos, a estas ligações intramoleculares O–H...O, os grupos carboxílicos protonados também estão envolvidos numa rede de pontes de hidrogénio com os grupos oxo (de complexos vizinhos) e com as duas moléculas de água cristalograficamente independentes de cristalização (Figura 2.10 e Tabela 2.10). Contudo, o tipo e o arranjo estrutural destas interacções levam a redes de pontes de hidrogénio completamente diferentes, reflectidos nos diferentes sistemas de cristalização (monoclínico para **3** e ortorrômbico para **4**). No composto [NMe₄]₂[MoO₂(2,3-Hdhb)₂]·2H₂O (**3**), cada uma das moléculas de água de cristalização O(1W) forma duas pontes de hidrogénio com dois grupos ácido

carboxílico de complexos vizinhos $[O(1W)-H(1A)\cdots O(10)^i]$ e $O(1W)-H(1B)\cdots O(6)$; código de simetria: (i) $x+1, y, z$, e cada água de cristalização $O(2W)$ forma duas pontes de hidrogénio entre um grupo carboxílico e o grupo oxo de complexos vizinhos $[O(2W)-H(2A)\cdots O(1)^{ii}]$ e $O(2W)-H(2B)\cdots O(10)$; código de simetria: (ii) $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$. Estas interações supramoleculares originam uma rede bidimensional (2D) de pontes de hidrogénio, composta por arranjos estruturais $R_{11}^{11}(38)^{[59]}$ no plano *ac* da célula unitária (camada supramolecular aniônica; Figura 2.10 (a), Tabela 2.10). No caso do composto $[NMe_4]_2[WO_2(2,3-Hdhb)_2]\cdot 2H_2O$ (**4**), as duas moléculas de água cristalograficamente independentes têm aceptadores de oxigénio diferentes, e consequentemente, um comportamento estrutural destinto: enquanto $O(1W)$ forma pontes de hidrogénio ao longo da direcção $[010]$ com grupos ácido carboxílico de complexos vizinhos $[O(1W)-H(1A)\cdots O(6)^{iii}]$ e $O(1W)-H(1B)\cdots O(10)$; código de simetria: (iii) $x, y+1, z$, as moléculas de água $O(2W)$ formam pontes de hidrogénio somente entre grupos oxo de complexos vizinhos $[O(2W)-H(2A)\cdots O(1)]$ e $O(2W)-H(2B)\cdots O(2)^{iv}$; código de simetria: (iv) $-x+\frac{3}{2}, y-\frac{1}{2}, z$. Este arranjo origina uma estrutura 3D supramolecular em forma de corrente dupla (escada), formada por uma distribuição em ziguezague de arranjos estruturais $R_8^8(26)^{[59]}$ paralelos ao eixo-*b* (Figura 2.10 (b), Tabela 2.10).

Os diferentes arranjos estruturais supramoleculares envolvendo as moléculas de água e os complexos de **3** e **4** originam empacotamentos diferentes. É de realçar que nos dois compostos os arranjos supramoleculares individuais estão interligados por uma série de interações com empilhamentos π - π envolvendo os ligandos, o que leva os compostos a apresentarem estruturas supramoleculares tridimensionais (3D). No composto **3**, as camadas aniônicas supramoleculares empacotam ao longo da direcção $[010]$ da célula unitária, originando canais paralelos ao eixo-*a* que são preenchidos pelos contra-íões de tetrametilamónio, $[NMe_4]^+$, Figura 2.11. No caso do composto **4** a escada supramolecular num arranjo ABAB... ao longo da direcção $[001]$, com as interações entre as várias escadas a ser assegurado essencialmente pelos contactos já referidos π - π . Tal como para o composto de molibdénio **3** no de tungsténio **4** esta distribuição origina canais (neste caso paralelos ao eixo-*b*) que são preenchidos pelos contra-íões de tetrametil amónio, $[NMe_4]^+$, Figura 2.12.

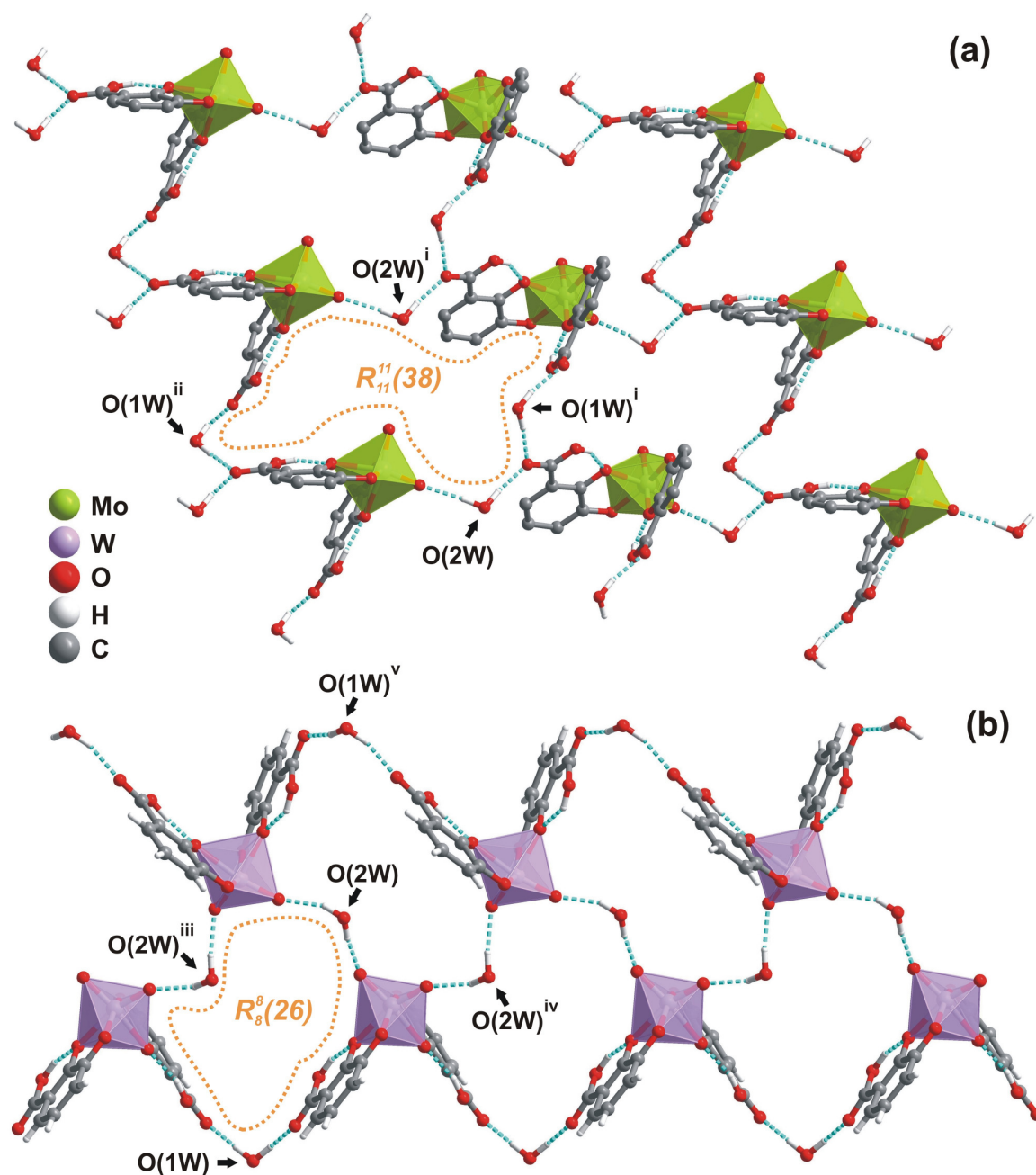


Figura 2.10: Representação mista “ball-and-stick” e poliédrica de (a) rede 2D formada pelo complexo [MoO₂(2,3-Hdhb)₂]²⁻ e as águas de cristalização no composto **3** e (b) o arranjo em escada formado pelo complexo [WO₂(2,3-Hdhb)₂]²⁻ e as águas de cristalização no composto **4**. As pontes de hidrogénio estão representadas como um tracejado azul.

Tabela 2.10: Detalhes geométricos das pontes de hidrogénio (distâncias em Å e ângulos em graus) presentes nos compostos $[\text{NMe}_4]_2[\text{MO}_2(2,3\text{-Hdhb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [M = Mo (**3**) ou W (**4**)].

	D–H...A	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{DHA})$
3	O(5)–H(5A)...O(4)	1,75	2,534(2)	154,2
	O(9)–H(9A)...O(8)	1,74	2,515(2)	152,9
	O(1W)–H(1A)...O(10) ⁱ	1,892(11)	2,826(3)	171(3)
	O(1W)–H(1B)...O(6)	1,851(13)	2,775(3)	167(3)
	O(2W)–H(2A)...O(1) ⁱⁱ	1,960(11)	2,921(3)	170(3)
	O(2W)–H(2B)...O(10)	1,768(11)	2,740(3)	171(3)
4	O(5)–H(5A)...O(4)	1,74(6)	2,539(8)	139(8)
	O(9)–H(9A)...O(8)	1,61(4)	2,510(8)	157(10)
	O(1W)–H(1A)...O(6) ⁱⁱⁱ	1,96(3)	2,877(9)	161(9)
	O(1W)–H(1B)...O(10)	1,93(5)	2,796(9)	151(9)
	O(2W)–H(2A)...O(1)	1,93(6)	2,816(10)	155(13)
	O(2W)–H(2B)...O(2) ^{iv}	1,850(18)	2,796(9)	174(11)

^a Transformações geométricas usadas para gerar átomos equivalentes:

(i) $x+1, y, z$;

(ii) $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$.

(iii) $x, y+1, z$;

(iv) $-x+\frac{3}{2}, y-\frac{1}{2}, z$.

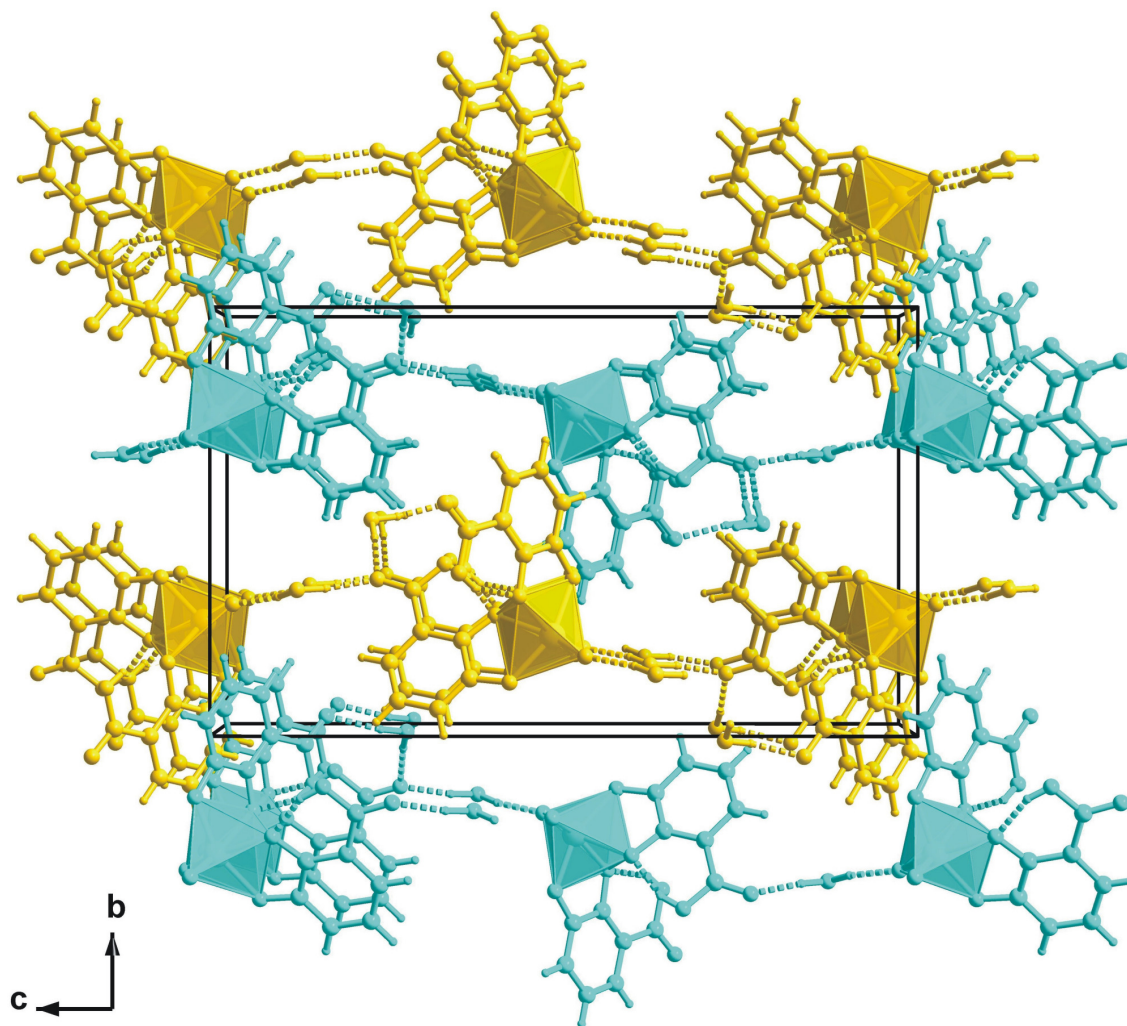


Figura 2.11: Representação mista “ball-and-stick” e poliédrica de um fragmento do composto $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(2,3\text{-Hdhb})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) enfatizando a alternância ao longo da direcção [010] da célula unitária da rede 2D formada pelas ligações intermoleculares de hidrogénio, levando à criação de canais ao longo da direcção [100]. As camadas alternadas estão representadas a cores diferentes (azul e amarelo), as pontes de hidrogénio estão representadas a tracejado e os catiões $[\text{NMe}_4]^+$ foram omitidos por razões de clareza da figura.

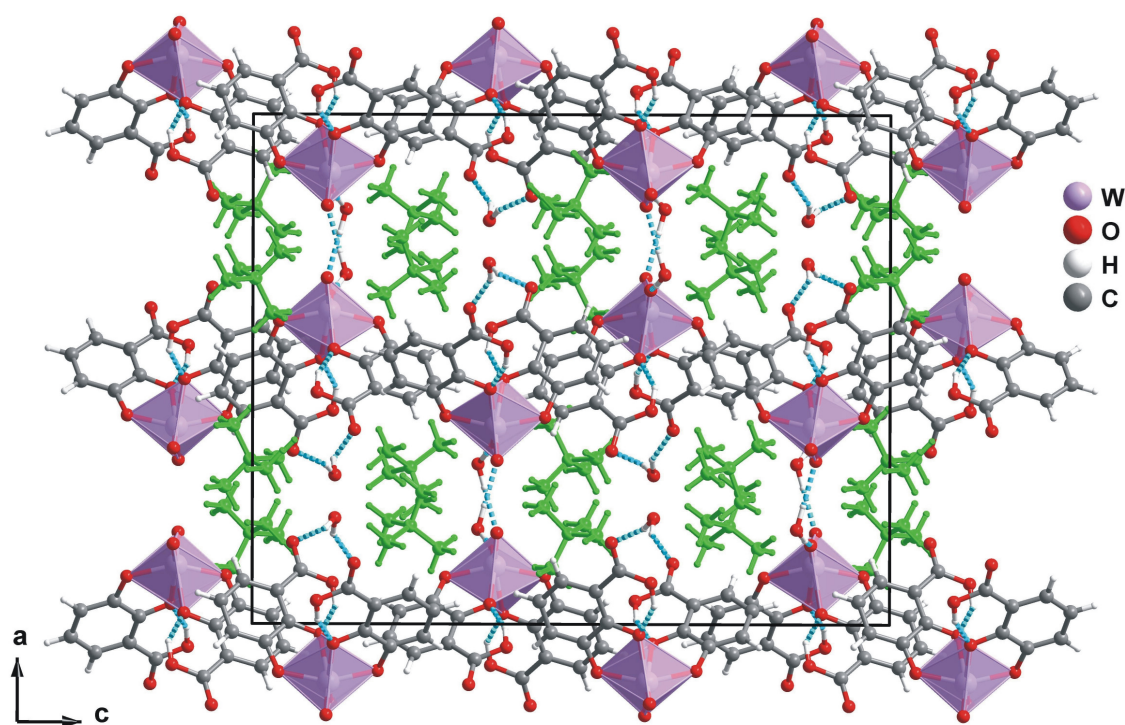


Figura 2.12: Representação mista “ball-and-stick” e poliédrica do empacotamento cristalino do composto $[\text{NMe}_4]_2[\text{WO}_2(2,3\text{-Hdhb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**) visto ao longo da direcção $[010]$ da célula unitária. Os contra-íões de $[\text{NMe}_4]^+$ estão representados a verde e as pontes de hidrogénio a tracejado.

*Sistema cristalino do complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1a**)*

O complexo resultante da reacção entre o composto $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**) e ácido nítrico, revelou ser um complexo bimetalico de Mo(VI) com um oxigénio em ponte, tendo os ligandos 3,4-Hdhb sofrido degradação formando oxalatos, $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1a**). Os parâmetros da célula unitária deste complexo foram publicados pela primeira vez por B.F Mentzen e H. Sautereau^[61] e mais tarde a sua estrutura cristalina por M. Cindrić et al.^[62]. Os dados obtidos para o complexo **1a** encontram-se na Tabela 2.11.

A característica mais marcante deste composto é o facto de o ângulo formado pela ponte de oxigénio entre os dois átomos de Mo(VI) ser de $180,00(2)^\circ$ (Figura 2.12). É de realçar que o ângulo Mo–O–Mo pode variar significativamente dependendo do tamanho do contra-íão, condições de empacotamento e as pontes de hidrogénio intermoleculares. Por exemplo o complexo dimérico contendo como contra íão Cs^+ apresenta um ângulo Mo–O–Mo de apenas $147,7(5)^\circ$ ^[61-63].

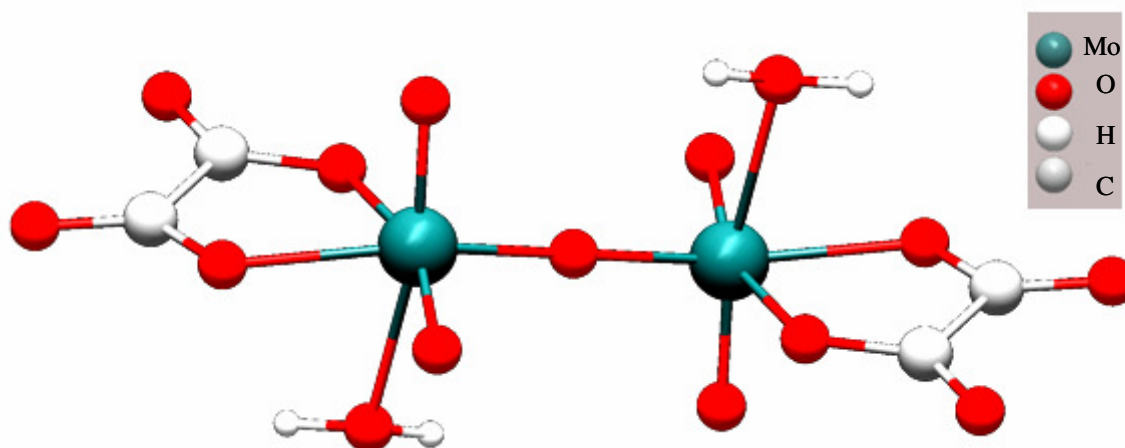


Figura 2.11: Representação mista “ball-and-stick” do complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1a**)

Tabela 2.11: Dados dos cristais e do refinamento da estrutura do composto $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1a**)

	1a
Fórmula empírica	$\text{C}_{12} \text{H}_{28} \text{Mo}_2 \text{N}_2 \text{O}_{15}$
Massa relativa	632,24
Tamanho do cristal (mm)	0,12 x 0,10 x 0,02
Temperatura (K)	100(2)
Sistema cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	C 2/c
a (Å)	18,402(4)
b (Å)	10,983(5)
c (Å)	11,561(2)
α (°)	90
β (°)	114,56(3)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	2125,2(11)
Z	4
$\rho_{\text{calculado}}$ (g cm ⁻³)	1,976
$F(000)$	1272
μ (mm ⁻¹)	1,258
θ intervalo (°)	3,62 a 26,44
Intervalo dos valores dos índices	$-22 \leq h \leq 22$; $-13 \leq k \leq 13$; $-14 \leq l \leq 14$
Reflexões adquiridas	20703
Reflexões independentes	2034 ($R_{\text{int}} = 0,1062$)
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0473$ $wR_2 = 0,1059$
Índices R finais (dados totais)	$R_1 = 0,0907$ $wR_2 = 0,1220$
Maior diferença de pico e vazio (Å ⁻³)	3,054 e -1,131

No composto $[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1a**) cada molécula de água coordenada a um centro metálico de Mo(VI) forma duas pontes de hidrogénio com dois complexos vizinhos, uma com o grupo oxalato de um dos complexos e a outra com um grupo oxo de outro complexo (Figura 2.12), formando uma estrutura supramolecular bidimensional.

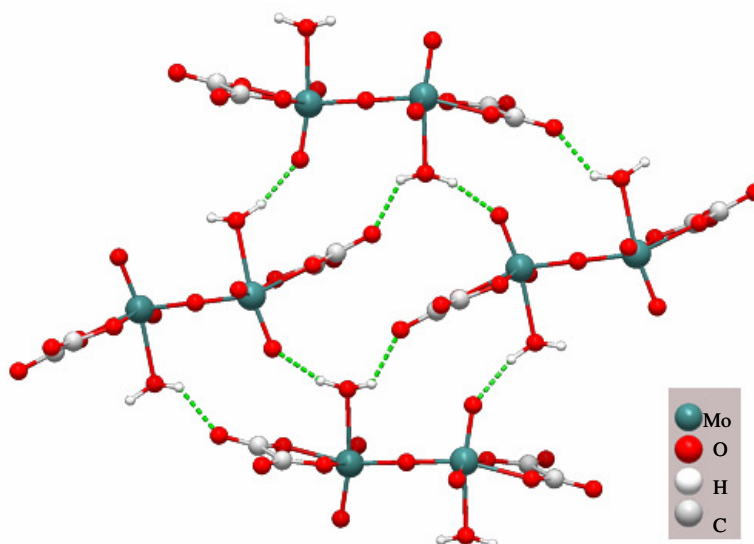


Figura 2.10: Representação “ball-and-stick” das pontes de hidrogénio, formadas entre os aniões $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, formando uma estrutura 2D, representadas a tracejado verde.

Estas estruturas bidimensionais formam camadas carregadas negativamente, separadas pelos cátions de $[\text{NMe}_4]^+$ que mantêm o sólido com um balanço de carga neutro, Figuras 2.11 e 2.12.

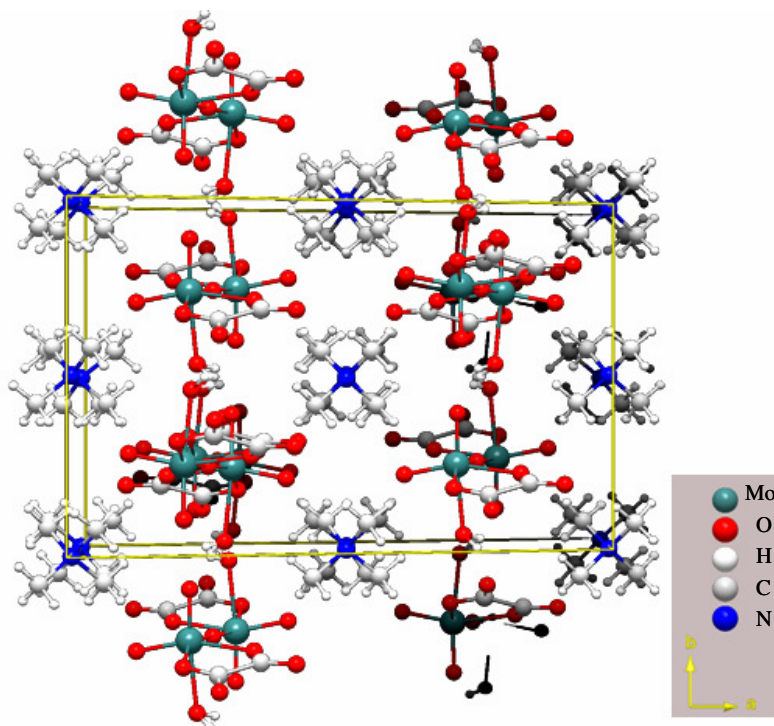


Figura 2.11: Representação “ball-and-stick” ao longo da direcção [010].

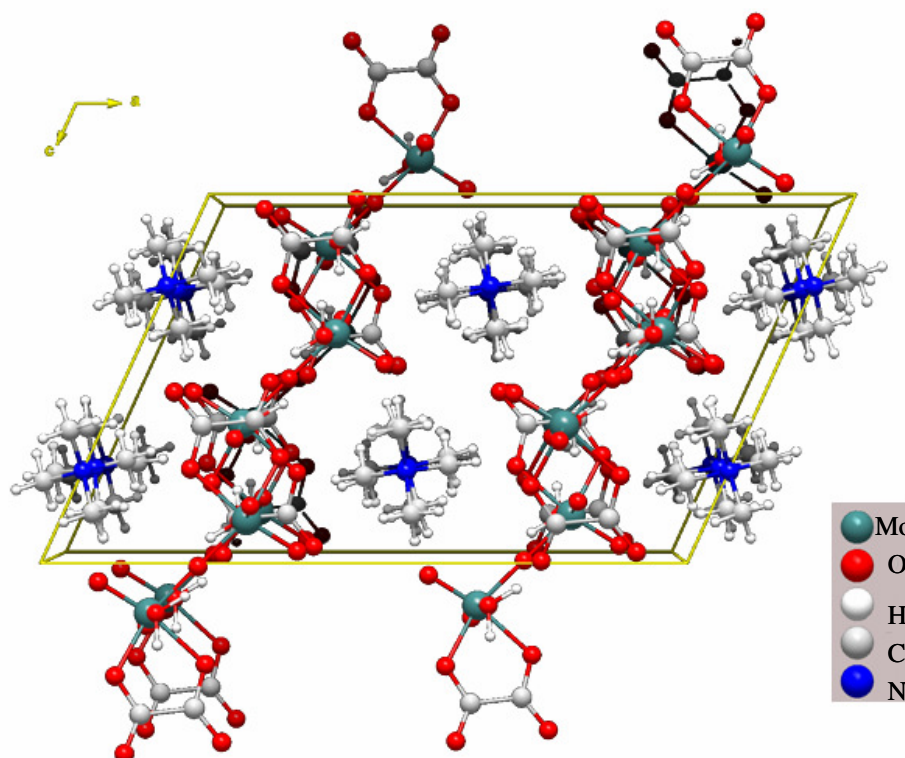


Figura 2.12: Representação “ball-and-stick” ao longo da direcção [001].

2.4. Conclusões

Foram sintetizados com sucesso vários complexos do tipo *cis*-dioxomolibdénio e *cis*-dioxotungsténio, coordenados a ligandos bidentados. É de referir que apesar destes complexos apresentarem uma coordenação semelhante a várias enzimas, estes revelaram não ser activos em reacções de oxidação, facto que pode dever-se a serem compostos iónicos.

Foram obtidos cristais dos compostos **1-4** que possibilitaram o seu estudo em termos de estado sólido: geometrias de coordenação ao metal, empacotamentos e forças intermoleculares. Apesar de teoricamente ser possível a obtenção de três estruturas diferentes para cada composto em solução, os produtos cristalinos são sistematicamente formados por um único isómero cêntrico: para $[\text{Mo}_2(2,3\text{-Hdhb})_2]^{2-}$ o isómero *endo,endo* enquanto para $[\text{Mo}_2(3,4\text{-Hdhb})_2]^{2-}$ e $[\text{Mo}_2(3,4\text{-dhb})(3,4\text{-Hdhb})]^{3-}$ o isómero *exo,exo* é o preferido. É possível assumir que as razões para tal acontecer sejam puramente baseadas em impedimentos estéricos entre grupos coordenantes: durante a substituição de ligandos, quando o segundo ligando se coordena ao centro metálico fica direccionado pela orientação do primeiro, adoptando sempre uma configuração que maximiza a distância entre os grupos ácidos carboxílicos. Enquanto para os compostos com o ligando 3,4-Hdhb isto corresponde ao isómero *exo,exo* para os compostos com o ligando 2,3-Hdhb a tendência é para ocorrer coordenação numa configuração *endo,endo*. De facto, não tendo razões para assumir

que a inclusão dos dois ligandos orgânicos na esfera de coordenação do centro metálico M^{VI} ocorre de forma simultânea, se a coordenação do segundo ligando fosse indiferente da orientação do primeiro, as estruturas acêntricas também deviam cristalizar e ser isoladas no estado sólido. É de referir, que pela primeira vez, foram obtidos os compostos de tungsténio esta família, mostrando inequivocamente que a formação dos complexos em solução não é dependente do centro metálico e que as estruturas obtidas são muito provavelmente as mais favoráveis energeticamente.

De uma análise geral das estruturas encontradas na literatura e as descritas neste Capítulo, é possível depreender que complexos com coordenação *O,O*-catecolato pelos grupos hidróxilo desprotonados são os mais prováveis de serem obtidos. Este facto parece ocorrer mesmo quando outras hipóteses de coordenação são possíveis (como a coordenação salicilato no caso do ácido 2,3-di-hidroxibenzóico), o que está de acordo com investigações teóricas recentemente publicadas na literatura.

Apesar de as configurações adoptadas aparentemente reduzirem a pressão estérica, as geometrias globais dos complexos não parecem orientar-se numa cristalização fácil e ordenada no estado sólido, o que se reflecte nas várias estruturas supramoleculares observadas, isto é, no polimorfismo supramolecular. Por exemplo, em $[NMe_4]_2[MoO_2(2,3-Hdhb)_2] \cdot 2H_2O$ [$M^{6+} = Mo$ (**3**), W (**4**)] as interacções por pontes de hidrogénio com as moléculas de água de cristalização originam camadas (em **3**) ou fitas (em **4**); nos complexos análogos publicados por Griffith *et al.* o empacotamento é idêntico ao verificado em **4** mas com uma simetria cristalina diferente, reflectindo assim a flexibilidade estrutural associada à posição dos contra-íões e das moléculas de água de cristalização. Curiosamente, os grupos *exo* ácido carboxílico em $[NMe_4]_2[MoO_2(3,4-Hdhb)_2] \cdot 6H_2O$ [$M^{6+} = Mo$ (**1**), W (**2**)] permitem a formação do padrão dimérico $R_2^2(8)$ para estes grupos, que é um arranjo estrutural direccionado bem conhecido originando inequivocamente estruturas idênticas para **1** e **2**. De facto, a subtracção de um hidrogénio de um grupo ácido carboxílico do complexo $[MoO_2(3,4-Hdhb)_2]^{2-}$, formando $[MoO_2(3,4-dhb)(3,4-Hdhb)]^{3-}$, induz a cristalização de uma estrutura completamente distinta em $[Mg(H_2O)_6](NMe_4)_4[MoO_2(3,4-dhb)(3,4-Hdhb)]_2 \cdot 13H_2O$ (**1-Mg**).

Resumindo, os dioxocomplexos de $Mo(VI)$ e $W(VI)$ com os ácidos 3,4-di-hidroxibenzóico ou 2,3-di-hidroxibenzóico devem ser isoestruturais com os ligandos a coordenarem preferencialmente como catecolatos. Enquanto as estruturas supramoleculares dos compostos com o ligando 3,4-Hdhb originam preferencialmente o mesmo composto se os grupos *exo* ácido carboxílico não estiverem desprotonados, enquanto com o ligando 2,3-Hdhb os compostos são fortemente dependentes de diferenças subtis na rede de pontes de hidrogénio com as águas de cristalização, que poderá resultar na co-precipitação de vários polimorfos ou solvatados.

É ainda de realçar que as três estruturas com o ligando 3,4-H_{3-n}dhbⁿ⁻ constituem os primeiros exemplos em que a ligação catecolato, deste ligando, foi caracterizada cristalograficamente.

2.5. Bibliografia

- [1] R. Hille, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 2757.
- [2] M.K. Johnson, D.C. Rees, M.W.W. Adams, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 2817.
- [3] R. Hille, *Trends Biochem. Sci.*, 27 (2002) 360.
- [4] J.H. Enemark, J.J.A. Cooney, J.-J. Wang, R.H. Holm, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 1175.
- [5] R.R. Mendel, *Dalton Trans.*, (2005) 3404.
- [6] M.S. Reynolds, J.M. Berg, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3057.
- [7] J.A. Craig, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 2111.
- [8] G. Peng, J. Nichols, E.A. McCullough Jr., J.T. Spence, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 2857.
- [9] A. Thapper, R.J. Deeth, E. Nordlander, *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 1015.
- [10] H. Sugimoto, M. Tarumizu, K. Tanaka, H. Miyake, H. Tsukube, *Dalton Trans.*, (2005) 3558.
- [11] A. Thapper, A. Behrens, J. Fryxelius, M. H. Johansson, F. Prestopino, M. Czaun, D. Rehder, E. Nordlander, *Dalton Trans.*, (2005) 3566.
- [12] D. Wallace, L.T. Gibson, J. Reglinski, M.D. Spicer, *Inorg. Chem.*, 46 (2007) 3804.
- [13] H. Sugimoto, M. Tarumizu, H. Miyake, H. Tsukube, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2007) 4663.
- [14] H. Sugimoto, K. Sugimoto, *Inorg. Chem. Commun.*, 11 (2008) 77.
- [15] W.P. Griffith, C.A. Pumphrey, T.-A. Rainey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1986) 1125.
- [16] A.-K. Duhme, Z. Dauter, R.C. Hider, S. Pohl, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 3059.
- [17] I. Prévot-Halter, T.J. Smith, J. Weiss, *J. Org. Chem.*, 62 (1997) 2186.
- [18] M. Albrecht, P. Stortz, J. Runsink, P. Weis, *Chem. Eur. J.*, 10 (2004) 3657.
- [19] M. Albrecht, M. Baumert, J. Klankermayer, M. Kogej, C.A. Schalley, R. Fröhlich, *Dalton Trans.*, (2006) 4395.
- [20] Z.-H. Zhou, S.-Y. Hou, Z.-X. Cao, H.-L. Wan, S.-W. Ng, *J. Inorg. Biochem.*, 98 (2004) 1037.
- [21] B. Modéc, D. Dolenc, M. Kasunič, *Inorg. Chem.*, 2008. **47**: p. 3625.
- [22] C.B. Knobler, A.J. Wilson, R.N. Hider, I.W. Jensen, B.R. Penfold, W.T. Robinson, C.J. Wilkins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 1299.
- [23] Z.-H. Zhou, H. Zhao, K.-R. Tsai, *J. Inorg. Biochem.*, 98 (2004) 1787.
- [24] A. Cervilla, E. Llopis, A. Ribera, A. Doménech, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1995) 3891.
- [25] L.-F. Cui, D.-M. Li, J.-F. Wu, X.-B. Cui, T.-G. Wang, J.-Q. Xu, *J. Mol. Struct.*, 797 (2006) 34.
- [26] Z.-H. Zhou, H.-L. Wan, K.-R. Tsai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1999) 4289.
- [27] Z.-H. Zhou, H.-L. Wan, K.-R. Tsai, *Inorg. Chem.*, 39 (2000) 59.
- [28] Z.-H. Zhou, S.-Y. Hou, Z.-X. Cao, K.-R. Tsai, Y. L. Chow, *Inorg. Chem.*, 45 (2006) 8447.
- [29] W.T. Robinson, C.J. Wilkins, *Trans. Met. Chem.*, 11 (1986) 86.
- [30] M.L. Ramos, M.M. Pereira, A.M. Beja, M.R. Silva, J.A. Paixão, V.M.S. Gil, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002) 2126.
- [31] C.F. Edwards, W.P. Griffith, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1993) 3813.
- [32] W.P. Griffith, H.I.S. Nogueira, B.C. Parkin, R.N. Sheppard, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1995) 1775.
- [33] C. Litos, A. Karaliota, S. Parsons, *Acta Cryst. E*, 62 (2006) m928.
- [34] A. Karaliota, M. Kamariotaki, D. Hadjipanagioti, V. Aletras, *J. Inorg. Biochem.*, 69 (1998) 79.

- [35] A. Lymberopoulou-Karaliota, D. Hatzipanayioti, M. Kamariotaki, M. Potamianou, C. Litos, V. Aletras, *Inorg. Chim. Acta*, 358 (2005) 2975.
- [36] C. Litos, A. Terzis, C. Raptopoulou, A. Rontoyianni, A. Karaliota, *Polyhedron*, 25 (2006) 1337.
- [37] H. Babich, A. Sedletcaia, B. Kenigsberg, *Pharmacol. Toxicol.*, 91 (2002) 245.
- [38] H.-H. Lin, J.-H. Chen, C.-C. Huang, C.-J. Wang, *Int. J. Can.*, 120 (2007) 2306.
- [39] O.Y. Borbulevych, J. Jankun, S.H. Selman, E. Skrzypczak-Jankun, *Proteins: Struct., Funct., Bioinf.*, 54 (2004) 13.
- [40] M.A. Parent, B.H. Bellaire, E.A. Murphy, R.M. Roop II, P.H. Elzer, C.L. Baldwin, *Microbial Pathogen.*, 32 (2002) 239.
- [41] M. Martínez, R.A. Ugalde, M. Almirón, *Microbiology*, 152 (2006) 2591.
- [42] M. Dan, A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, *Inorg. Chem.*, 45 (2006) 8227.
- [43] A. Thirumurugan, P.A. Suchethan, A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 633 (2007) 2742.
- [44] G. Bandoli, A. Dolmella, T.I.A. Gerber, J. Perils, J.G.H. du Preez, *Inorg. Chim. Acta*, 294 (1999) 114.
- [45] V. Aletras, N. Hadjiliadis, D. Stabaki, A. Karaliota, M. Kamariotaki, I. Butler, J.C. Plakatouras, S. Perlepes, *Polyhedron*, 16 (1997) 1399.
- [46] M.W. Lynch, M. Valentine, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6982.
- [47] M. Haga, E.S. Dodsworth, A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 447.
- [48] F.H. Allen, *Acta Cryst. B*, 58 (2002) 380.
- [49] F.H. Allen, W.D.S. Motherwell, *Acta Cryst. B*, 58 (2002) 407.
- [50] D. Hatzipanayioti, G. Tzeferakos, P. Petropoulos, *Chem. Phys.*, 345 (2008) 119.
- [51] F. Borges, C. Guimaraes, J.L. Lima, I. Pinto, S. Reis, *Talanta*, 66 (2005) 670.
- [52] M.G.B. Drew, A.P. Mullins, D.A. Rice, *Polyhedron*, 13 (1994) 1631.
- [53] T. Glowiak, H. Kozlowski, L.S. Erre, B. Gulinati, G. Micera, A. Pozzi, S. Bruni, *J. Coord. Chem.*, 25 (1992) 75.
- [54] O. Kristiansson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2002) 2355.
- [55] R.G. Xiong, J.L. Zuo, X.Z. You, H.K. Fun, S. Shanmuga, S. Raj, *Organometallics*, 19 (2000) 4183.
- [56] L.G. Zhu, S. Kitagawa, H.C. Chang, H. Miyasaka, in *International Symposium on Molecular Design and Functionalities of Assembled Metal Complexes (AMC 99)*, (1999) Kyoto, Japan.
- [57] H. Busskamp, G.B. Deacon, M. Hilder, P.C. Junk, U.H. Kynast, W.W. Lee, D.R. Turner, *Cryst. Eng. Comm.*, 9 (2007) 393.
- [58] B. Kozlevcar, D. Odlazek, A. Golobic, A. Pevec, P. Strauch, P. Segedin, *Polyhedron*, 25 (2006) 1161.
- [59] J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, N.L. Chang, *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, 34 (1995) 1555.
- [60] V.R. Thalladi, B.S. Goud, V.J. Hoy, F.H. Allen, J.A. K. Howard, G.R. Desiraju, *Chem. Commun.*, (1996) 401.
- [61] M. Cindrić, N. Strukan, V. Vrdoljak, *Croat. Chem. Acta*, 72 (1999) 501.
- [62] M. Cindrić, N. Strukan, V. Vrdoljak, M. Devčić, Z. Veksli, B. Kamenar, *Inorg. Chim. Acta*, 304 (2000) 260.
- [63] B.F. Mentzen, H. Sauterean, *J. Photochem.*, 15 (1981) 169.

Capítulo 3

Estudo da intercalação de complexos do tipo



em diversos tipos de Hidróxidos Duplos Lamelares

ÍNDICE

3.1. Introdução	65
3.2. Síntese dos Materiais	66
3.3. Caracterização dos Materiais	
Análise Elementar	68
Microscopia Electrónica de Varrimento - Espectroscopia de Energia	
Dispersiva SEM-EDS	69
Difracção de raios-X de pós	72
Métodos Espectroscópicos	
Infravermelho e Raman	78
Espectroscopia de absorção de raios-X (EXAFS)	81
Espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis	87
Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (solução)	88
Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (estado sólido)	89
Difracção de raios-X de pós com fonte de sincrontrão	91
Análise térmica	96
3.4. Conclusões	100
3.5. Bibliografia	101

3.1. Introdução

Grande parte da investigação em funcionalização de LDHs tem-se centrado na intercalação de aniões orgânicos ou inorgânicos, no entanto a intercalação de complexos metalo-orgânicos tem atraído um interesse crescente uma vez que as propriedades dos complexos hóspedes na nano-estrutura híbrida resultante são muitas vezes diferentes do complexo isolado. Já foram preparados LDHs contendo complexos com os ligandos oxalato^[1-3], EDTA^[4-8], citrato^[9, 10], nitrilotriacetato^[11-13], salens^[14-16], fetalocianinas^[17-20], porfirinas^[18, 21-23] e derivados da trifenilfosfina^[24, 25]. Estes materiais híbridos foram preparados quer directamente por intercalação do complexo metálico quer indirectamente por formação do complexo na região interlamelar após intercalação do ligando. Vários destes materiais apresentam potencial como catalisadores heterogêneos em reacções orgânicas, como a hidrogenação, a hidroformilação e a epoxidação de olefinas. Uma outra classe de complexos com um elevado potencial é a dos complexos oxometálicos^[26-28]. Por exemplo, os complexos de dioxomolibdénio(VI) são importantes catalisadores ou precursores de catalisadores em reacções de transferência de oxigénio em sistemas químicos e biológicos^[29, 30]. Corma et al. publicaram a intercalação do anião $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ num LDH de Zn,Al e a sua aplicação como catalisador na oxidação de tiois por oxigénio molecular^[28], Figura 3.1.

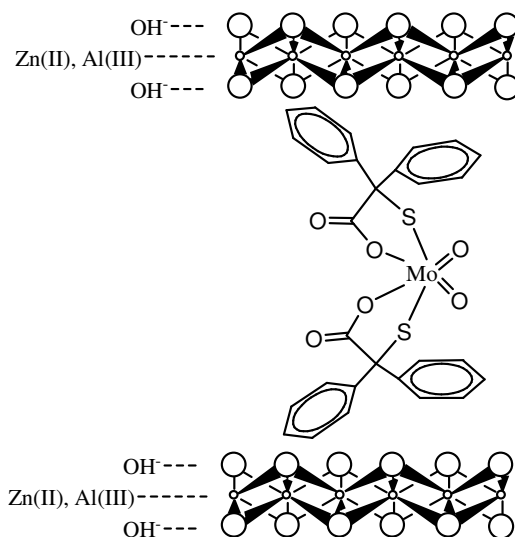


Figura 3.1: representação esquemática do LDH híbrido $\text{Zn}_2\text{Al}-[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ ^[28].

Neste capítulo foi estudada a intercalação do complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) em LDHs do tipo Zn-Al, Mg-Al e Li-Al, procedendo-se também à funcionalização deste último com o ligando ácido 3,4-di-hidroxibenzóico (3,4-H₃dhb). Foram analisados vários factores na síntese dos materiais funcionalizados como o LDH precursor, a temperatura de intercalação, o

excesso de anião, e a mudança de metal no complexo a intercalar, usando também o complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{WO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

Os diversos materiais foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia vibracional de Raman e de Infravermelho, análise termogravimétrica (TGA), difracção de raios-X de pós (PXRD) e espectroscopia de absorção de raios-X de estrutura fina (EXAFS).

3.2. Síntese dos Materiais

Os LDHs precursores contendo iões nitrato foram preparados por métodos já descritos de coprecipitação^[31]. Os precursores Zn-Al-NO₃ (**9**) e Mg-Al-NO₃ (**10**), foram preparados por adição simultânea de duas soluções aquosas, uma dos respectivos sais de nitrato ($\text{M}^{2+}/\text{Al} = 2$, $\text{M}^{2+} = \text{Zn}$ ou Mg) e outra de hidróxido de sódio, num balão contendo água, sob corrente de azoto e com agitação mecânica, mantendo o pH a valores controlados (pH = 8-9 (**9**); pH= 10 (**10**)). O precursor contendo iões cloreto, Li-Al-Cl (**11**), foi preparado por um método de síntese hidrotérmico^[8], que consistiu na dispersão de hidróxido de alumínio (na fase gibbsite) numa solução aquosa de cloreto de lítio seguido de tratamento térmico. Posteriormente procedeu-se à troca dos aniões NO₃⁻ ou Cl⁻ pelos complexos **1** ou **2**.

O LDH precursor (suspensão em água destilada e decarbonatada (DD) nos casos Zn-Al-NO₃ (Zn/Al=1.9) e Mg-Al-NO₃ (Mg/Al=2) ou sólido no caso Li-Al-Cl (Li/Al=0,5)) foi adicionado a uma solução do complexo **1** ou **2** em água DD à temperatura ambiente, e a mistura foi agitada com aquecimento a 50 ou 100 °C. O produto sólido foi filtrado, lavado várias vezes com água DD, e seco em vácuo a 50 °C originando os materiais intercalados referidos como Zn-Al-M(*T*) (M = Mo (**12**), W (**13**)), Mg-Al-Mo(*T*) (**14**) e Li-Al-Mo(*T*)A-B (*T*, temperatura de reacção; A,B diferenciam o excesso de complexo aniónico (**15-18**)). A intercalação do complexo **1** no precursor Li-Al-Cl foi também levada a cabo usando como solvente uma solução de H₂O/EtOH (15/85 vol/vol) referida como Li-Al-Mo(50)C (**19**). A Tabela 3.1 mostra as condições exactas para cada intercalação.

Para comparação foi também sintetizado um LDH funcionalizado apenas com o ligando 3,4-H₃dhb designado como Li-Al-(3,4-H₂dhb) (**20**). A síntese consistiu na adição do precursor a uma solução aquosa contendo 10 equivalentes de ligando e KOH, efectuando-se a reacção a 100 °C.

Para melhor compreensão das espécies intercaladas nos LDHs de Li-Al foi efectuada uma desintercalação destas espécies no material Li-Al-Mo(100)A (**15**) através da troca iónica com iões carbonato. Esta troca foi efectuada por agitação durante a noite de uma suspensão deste material numa solução de Na₂CO₃ em D₂O e posterior caracterização da solução obtida.

Tabela 3.1: Condições experimentais usadas na preparação dos vários materiais.

Amostra ^(a)	Complexo + LDH precursor	T (°C)	Solvente	Duração (h)	LDH precursor (mg)	Complexo precursor (mmol)	Volume de solvente (mL)
Zn-Al-Mo(50) (12)	1 + Zn-Al-NO ₃	50	H ₂ O	18	430	1,08	40
Zn-Al-W(50) (13)	2 + Zn-Al-NO ₃	50	H ₂ O	18	200	0,99	20
Mg-Al-Mo(50) (14)	1 + Mg-Al-NO ₃	50	H ₂ O	15	150	0,35	42
Li-Al-Mo(100)A (15)	1 + Li-Al-Cl	100	H ₂ O	18	250	2,88	15
Li-Al-Mo(100)B (16)	1 + Li-Al-Cl	100	H ₂ O	18	250	0,86	10
Li-Al-Mo(50)A (17)	1 + Li-Al-Cl	50	H ₂ O	18	250	1,73	15
Li-Al-Mo(50)B (18)	1 + Li-Al-Cl	50	H ₂ O	18	250	0,86	10
Li-Al-Mo(50)C ^(b) (19)	1 + Li-Al-Cl	50	H ₂ O/EtOH	18	100	1,15	26

^(a) A temperatura de reacção (°C) é referida em parêntesis na designação das várias amostras, ^(b) A troca iónica foi repetida após as primeiras 18 h de reacção, usando uma nova solução do complexo **1** em H₂O/EtOH (15/85 vol/vol).

3.3. Caracterização dos Materiais

Análise Elementar

A composição dos materiais contendo Mo variou consideravelmente dependendo do LDH precursor, da temperatura de reacção de troca iónica (T), e do excesso de complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) usado (Tabela 3.2). Para os materiais preparados a partir dos precursores Zn-Al-NO₃ e Mg-Al-NO₃, a análise elementar para o N mostra que pelo menos 90% dos aniões nitrato sofreram troca. A razão C/Mo de 13,5 para a amostra Mg-Al-Mo(50) é próxima do valor esperado de 14 para o anião intercalado $[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2]^{2-}$. Por outro lado, um valor mais baixo de 8,8 foi encontrado para a amostra Zn-Al-Mo(50), que é mais consistente com uma estequiometria de um ligando 3,4-Hdhb por cada átomo de Mo. No caso dos materiais preparados com o precursor de Li-Al-Cl, com a excepção da amostra Li-Al-Mo(50)C, que foi preparada usando como solvente uma mistura de H₂O/EtOH (C/Mo = 12,6), também foram obtidas baixas razões de C/Mo, no intervalo 8,1-9,4. As razões atómicas de Li/Al encontram-se no intervalo 0,4-0,5, indicando que uma fracção (não mais de 20%) de Li no LDH precursor sofreu lixiviação durante algumas intercalações.

Comparando os resultados das amostras Li-Al-Mo(50)B e Li-Al-Mo(100)B, em que as quantidades de precursor e complexo **1** são as mesmas, podemos ver que o aumento de temperatura não levou a um aumento no teor de molibdénio. Na verdade foi obtida uma quantidade ligeiramente maior de molibdénio intercalado na amostra preparada a 50 °C. Por outro lado, ao usar um excesso maior de complexo **1** obtiveram-se quantidades significativamente maiores de molibdénio (e carbono), sendo o valor mais alto de 11,6 wt % para a amostra Li-Al-Mo(100)A.

Os resultados de análise elementar para o material intercalado só com o ligando, Li-Al-(3,4-H₂dhb), mostram que apresenta grande lixiviação de lítio, tal como foi descrito num trabalho publicado sobre a intercalação dos aniões 3-hidroxibenzoato e 4-hidroxibenzoato no precursor Li-Al-Cl^[32]. É provável que se forme Al(OH)₃ e portanto a fórmula que melhor descreve o material é $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6](\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4) \cdot 1.1\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Quando a reacção é levada a cabo sob condições mais suaves (60-70 °C), não ocorre intercalação do ligando. Este resultado tem contudo de ser encarado com cuidado e encontra-se explicado de forma mais detalhada na parte da discussão de difracção de raios-X.

Microscopia Electrónica de Varrimento - Espectroscopia de Energia Dispersiva SEM-EDS

Foram realizadas análises de SEM-EDS de forma a complementar os resultados de análise elementar das amostras contendo molibdénio e tungsténio, providenciando informação sobre as concentrações dos diferentes elementos em áreas seleccionadas na superfície das partículas dos materiais preparados. A amostra Li-Al-Mo(100)A apresenta, quer nas faces quer de lado nas várias partículas, uma razão Mo/Al no intervalo 0,24-0,26, o que está de acordo com a composição determinada por ICP-AES (Tabela 3.2). Além disso, não foi detectado cloro, demonstrando que a troca iónica foi completa. Reduzidas quantidades de cloro ($\text{Al/Cl} = 100\text{-}200$) foram detectadas para as amostras Li-Al-Mo(100)B e Li-Al-Mo(50)B. Para estes dois materiais, assim como para a amostra Zn-Al-Mo(50), a média das razões Mo/Al e Zn/Al determinadas por EDS estão de acordo, dentro do erro experimental, com os resultados de ICP-AES.

A Figura 3.4 mostra imagens de SEM de partículas representativas para as amostras Li-Al-Cl e Li-Al-Mo(100)A. Pelas imagens podemos constatar que o tamanho, forma e morfologia das partículas são essencialmente os mesmos, com ambas as amostras a apresentarem algumas fracturas dos cristais no plano basal. Empregando uma técnica de mapeamento por elementos, foram gerados perfis para ambas as amostras, em partículas vistas de lado. As imagens mostram uma distribuição homogénea, quer do alumínio quer do cloreto, para o LDH precursor Li-Al-Cl, assim como para o alumínio e molibdénio no LDH funcionalizado Li-Al-Mo(100)A.

A Figura 3.4 mostra os perfis gerados a partir das faces do precursor hexagonal Li-Al-Cl.

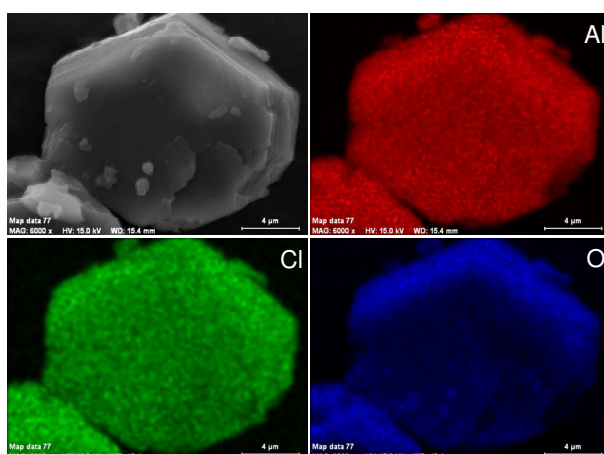


Figura 3.4: Imagem de SEM e correspondentes mapas elementares do precursor hexagonal Li-Al-Cl
A escala em todas as imagens é de 4 µm.

Tabela 3.2 Sumário da análise elementar dos materiais sintetizados

Material (y; z; n) ^c	Composição química (wt %) ^a						Razões atômicas ^b				
	Li,Mg,Zn	Al	Mo,W	C	H	N	Li,Mg,Zn	Al	Mo,W	C	C/(Mo,W)
Zn-Al-Mo(50) (0,33; 0,23; 5)	25,68 (25,66)	6,58 (6,58)	10,44 (10,42)	11,45 (11,47)	2,38 (2,92)	0,34 (-)	3,22	2,00	0,89	7,82	8,8
							<i>3,21</i>	<i>2,00</i>	<i>0,85</i>		
Zn-Al-W(50) (0,33; 0,20; 11)	23,90 (23,96)	5,37 (5,39)	13,10 (13,20)	8,80 (8,80)	3,58 (3,67)	0,17 (-)	3,67	2,00	0,72	7,37	10,2
							-	<i>2,00</i>	<i>0,75</i>		
Mg-Al-Mo(50) (0,05; 0,56; 13)	10,80 (11,02)	6,25 (6,37)	7,23 (7,36)	12,24 (12,01)	3,47 (4,92)	0,25 (-)	3,84	2,00	0,65	8,80	13,5
Li-Al-Mo(100)A (0,17; 0,17; 5)	1,58 (1,59)	12,70 (12,71)	11,60 (11,55)	13,52 (13,59)	4,25 (4,29)	-	0,97	2,00	0,51	4,78	9,4
							-	<i>2,00</i>	<i>0,50</i>		
Li-Al-Mo(100)B (0,10; 0,08; 3,5)	1,75 (1,75)	17,00 (17,05)	8,39 (8,49)	9,48 (9,57)	4,11 (4,48)	-	0,80	2,00	0,28	2,51	9,0
							-	<i>2,00</i>	<i>0,30</i>		
Li-Al-Mo(50)A (0,16; 0,10; 5)	1,57 (1,56)	14,10 (13,97)	10,40 (10,43)	11,37 (11,23)	4,08 (4,58)	-	0,87	2,00	0,42	3,62	8,6
Li-Al-Mo(50)B (0,12; 0,05; 3)	2,03 (2,00)	18,00 (17,64)	9,30 (9,09)	9,39 (9,23)	3,96 (4,28)	-	0,88	2,00	0,29	2,34	8,1
							-	<i>2,00</i>	<i>0,32</i>		
Li-Al-Mo(50)C (0,03; 0,22; 7)	1,36 (1,37)	13,50 (13,63)	6,46 (6,54)	10,24 (10,32)	3,99 (5,46)	-	0,78	2,00	0,27	3,41	12,6

^a Metais determinados por ICP-AES. ^b Valores determinados por SEM-EDS são apresentados em itálico. ^c Os valores usados na fórmula geral $[M'_xAl_2(OH)_{2(x+2)}]D_yM_z \cdot nH_2O$ ($M' = Mg, Zn$) and $[Li_xAl_2(OH)_6]D_yM_z \cdot nH_2O$ para obter os valores calculados dados em parêntesis, onde $x/2$ corresponde aos raios atômicos M/Al ou Li/Al determinado por ICP-AES, D (dímero) = $[Mo_2O_5(3,4-Hdhb)_2]^{m-}$ e M (monômero) = $[MoO_2(3,4-Hdhb)_2]^{m-}$, e o rácio y/z foi calculado a partir do rácio atômico C/Mo ou C/W.

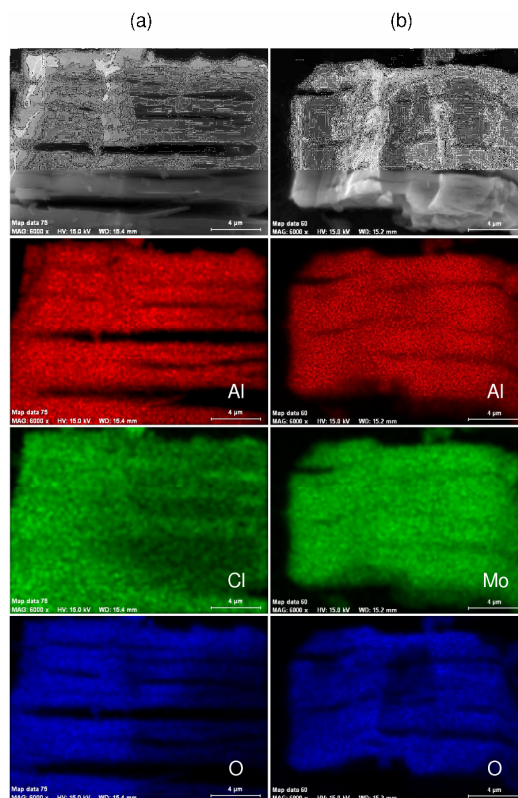


Figura 3.3: Imagens de SEM e correspondentes mapas elementares (a) Li-Al-Cl e (b) Li-Al-Mo(100)A. A escala em todas as imagens é de 4 µm.

As micro-imagens de mapeamento por EDS para os elementos Zn, Al, O e Mo na amostra Zn-Al-Mo(50) indicam, tal como no caso da amostra Li-Al-Mo(100)A, que a distribuição dos elementos é uniforme, como se pode ver na Figura 3.5.

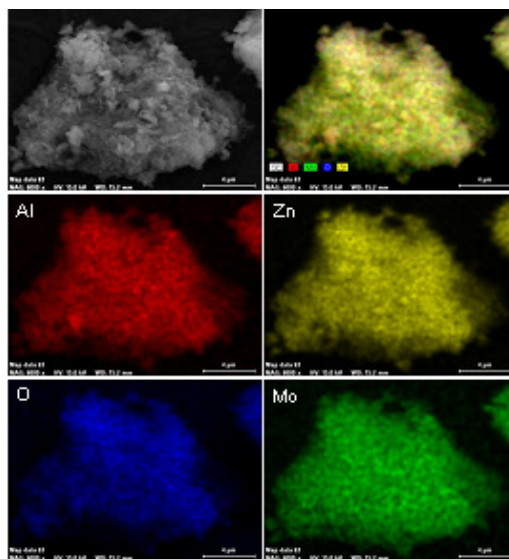


Figura 3.5: Imagem de SEM e correspondentes mapas elementares da amostra Zn-Al-Mo(50). A escala em todas as imagens é de 4 µm.

Apesar do material funcionalizado ter uma distribuição uniforme, as micro-imagens de mapeamento por EDS do precursor Zn-Al-NO_3 revelaram áreas de acumulação de óxido de zinco, como se pode ver na Figura 3.6.

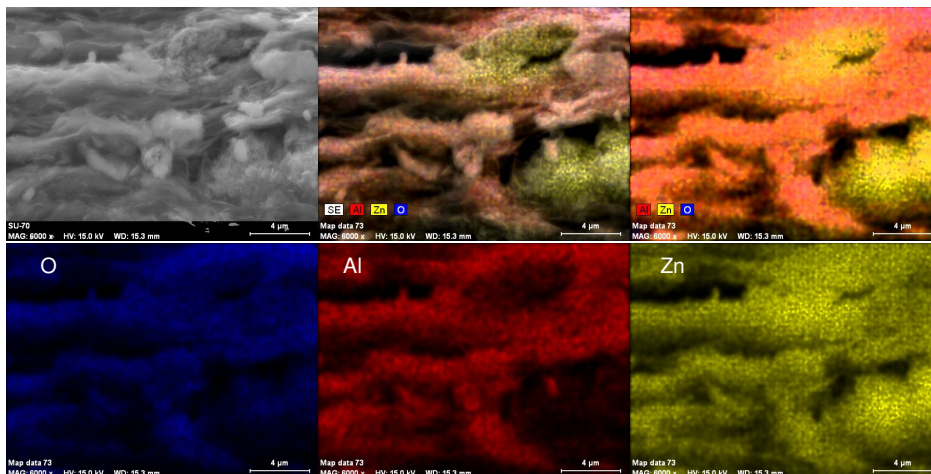


Figura 3.6: Imagem de SEM e correspondentes mapas elementares da amostra Zn-Al-NO_3 . A escala em todas as imagens é de 4 μm .

Difracção de raios-X de pós

Para o precursor Zn-Al-NO_3 , foram efectuados estudos usando difracção de raios-X de pós utilizando fonte de sincrontrão^[33, 34]. Apesar de o precursor Zn-Al-NO_3 revelar ser um material pouco cristalino as reflexões relativamente largas foram indexadas e refinadas com uma célula unitária hexagonal $[a = b = 2 \times d_{110} = 3.067(1) \text{ \AA}; c = 3 \times d_{003} = 26.625(2) \text{ \AA}]$ tendo simetria romboédrica (R-3m), de acordo com as estruturas publicadas por Legrouri et al.^[35].

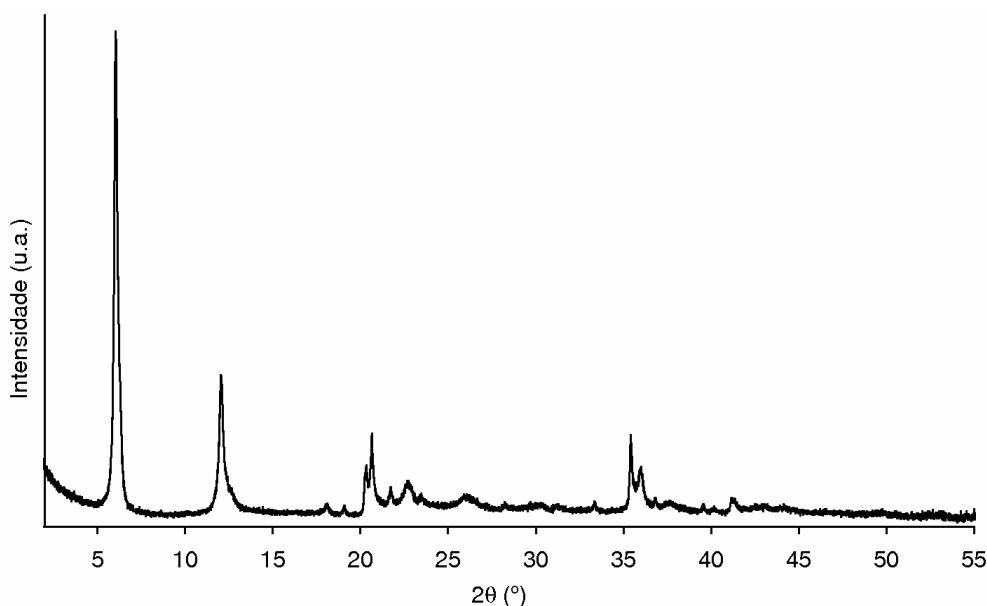


Figura 3.7: Difractograma de raios-X do precursor Zn-Al-NO_3 utilizando uma fonte de sincrontrão.

Pelo difractograma de raios-X de pós convencional (Figura 3.8) foi possível identificar a impureza detectada nos mapas elementares de SEM como sendo óxido de zinco na fase cristalina de *zincite* (picos assinalados com *).

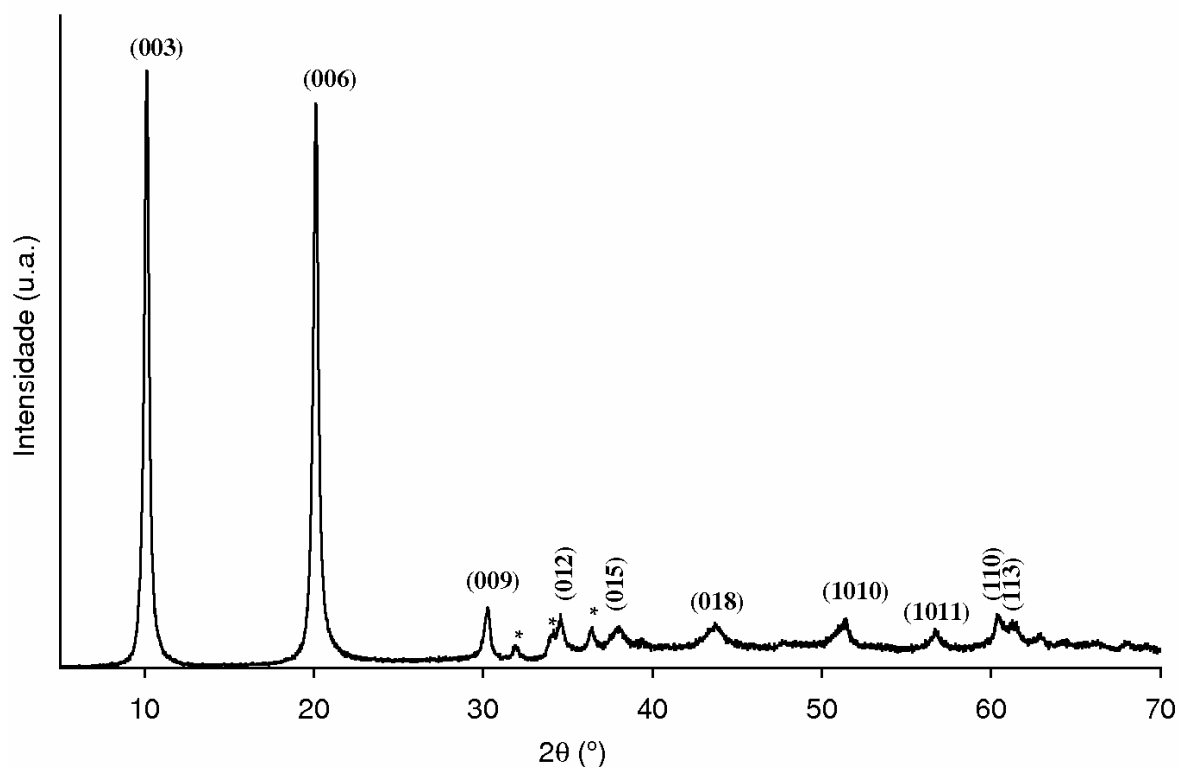


Figura 3.8: Difractograma de raios-X de pós convencional do precursor Zn-Al-NO₃, os picos assinalados com * correspondem a óxido de zinco na fase *zincite*.

Para o precursor Li-Al-Cl, também foram efectuados estudos por difracção de raios-X de pós utilizando fonte de sincrontrão e o difractograma obtido (Figura 3.9) revela a presença de um material de elevada cristalinidade, que foi inequivocamente identificado como sendo idêntico à fase descrita por Besserguenev et al.^[36]. Os parâmetros obtidos para a célula unitária, pertencente ao grupo espacial P6₃/m (sistema cristalino hexagonal), após ajuste de perfil de Le Bail com FullProf.2k^[37, 38], foram: $a = b = 5.0933(1) \text{ \AA}$, $c = 15.3598(4) \text{ \AA}$. Na Figura 3.6 é possível ver, além do difractograma, a comparação de perfis Le Bail e os mapas de Fourier das lamelas catiónicas e das espécies interlamelares.

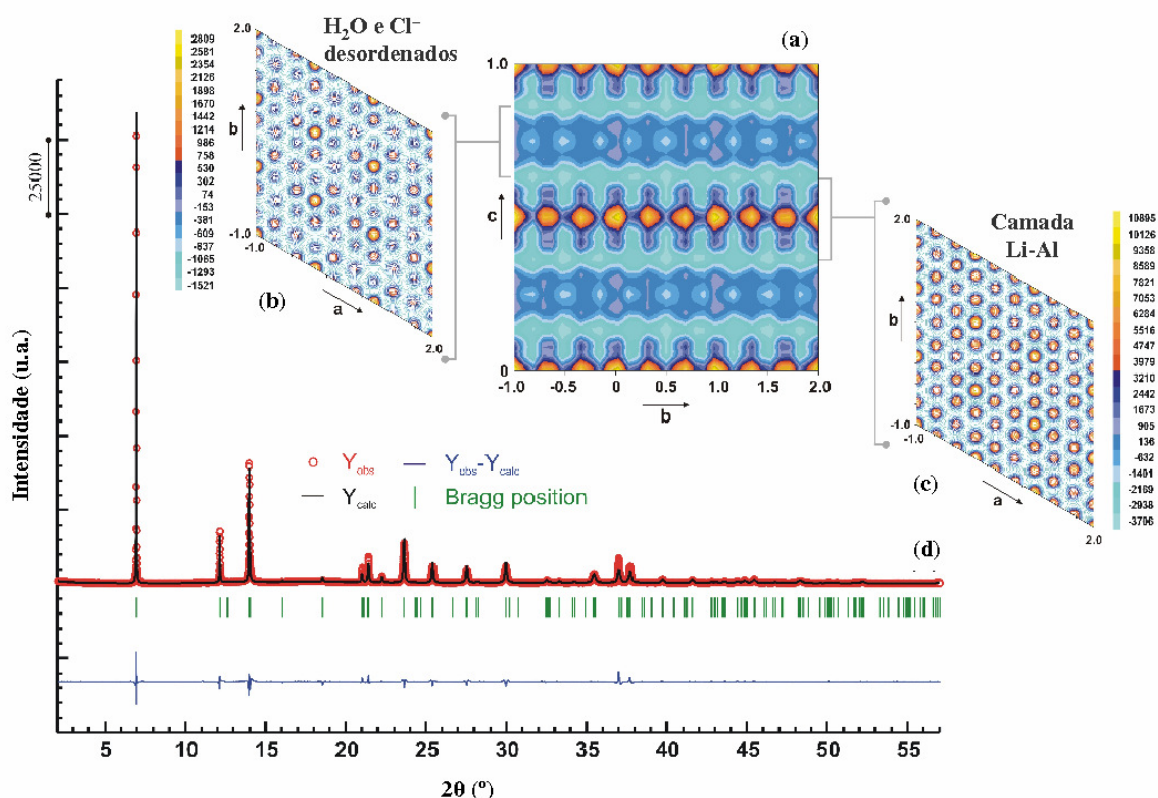


Figura 3.9: Mapas de Fourier calculados por GFourier empregando o F_{obs} extraído de uma decomposição de Le Bail de perfil completo de difracção de pós do precursor Li-Al-Cl somado de: (a) 0 a 1 ao longo do eixo a ; (b) 0,64 a 0,87 ao longo do eixo c , mostrando o plano interlamelar que contem de forma desordenada Cl^- e moléculas de água; (c) 0,34 a 0,64 ao longo do eixo c , que mostra a típica distribuição hexagonal dos octaedros $\{\text{AlO}_6\}$ e $\{\text{LiO}_6\}$ no plano ab ; (d) Dados experimentais (círculos vermelhos), perfil correspondente ao difractograma completo de Le Bail (linha sólida preta), diferença nos difractogramas (linha azul). Barras verticais verdes indicam as posições angulares das reflexões de Bragg permitidas para o grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$ (sistema cristalino hexagonal). Parâmetros obtidos para a célula unitária, após ajuste de perfil de Le Bail com FullProf.2k, foram: $a = b = 5.0933(1) \text{ \AA}$, $c = 15.3598(4) \text{ \AA}$. Ponto Zero = $0.0013(4)^\circ$. $M(20)^1 = 55.3$ e $F(20)^2 = 69.4$. Função de perfil Pseudo-Voigt com $\eta = 0.781(8)$. Parâmetros a meia altura: $U = 0.332(8)$, $V = -0.028(2)$ e $W = 0.001(1)$. Parâmetros de assimetria = $-0.002(3)$ e $-0.0023(2)$. Reflexões independentes = 143. Parâmetros refinados globais = 1. Parâmetros refinados de perfil = 8. $R_{\text{Bragg}} = 0.05\%$ e $\chi^2 = 20.2$.

Após intercalação do ligando 3,4-H₂dhb, por troca iônica, no precursor Li-Al-Cl, que originou o material designado por Li-Al-(3,4-H₂dhb) (**20**), o espaçamento basal aumentou de 7,7 Å para 14 Å, o que corresponde a uma distância interlamelar de 9,3 Å (após subtrair 4,7 Å correspondentes aos grupos hidroxila nas lamelas), Figura 3.10.

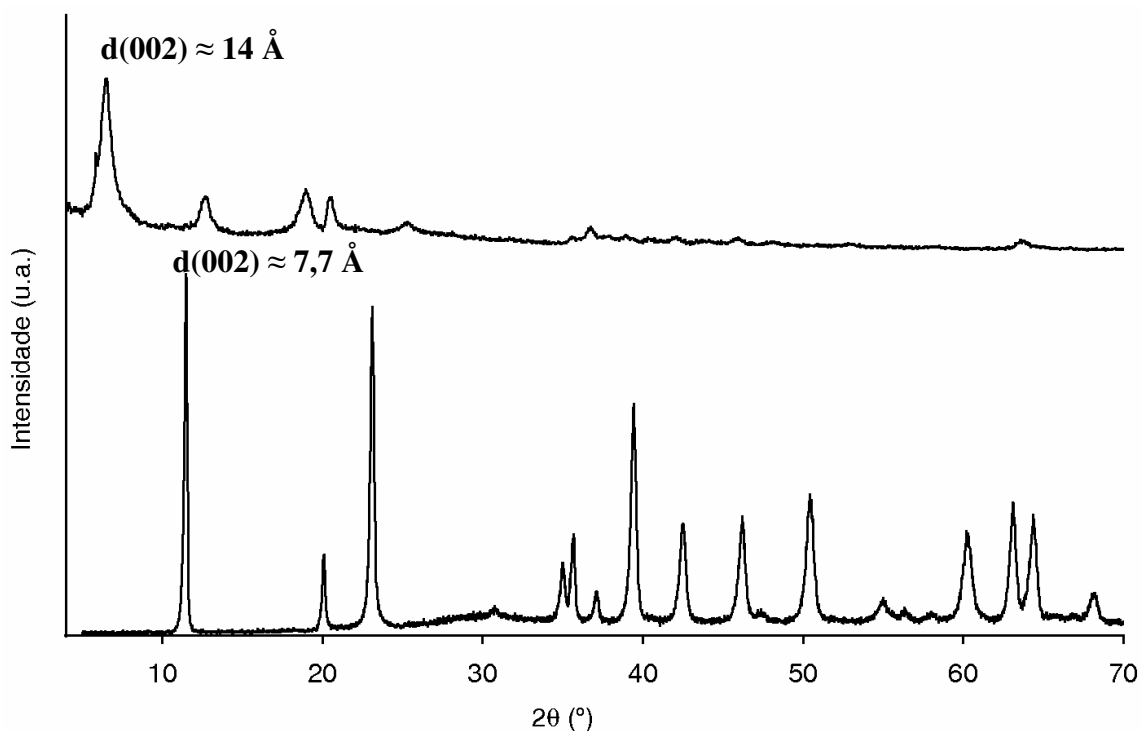


Figura 3.10: Difractogramas convencionais de (a) Li-Al-Cl e (b) Li-Al-(3,4-H₂dhb).

A dimensão do anião 3,4-H₂dhb é 9,3 x 7,1 Å, pelo que é razoável assumir que a espécie intercalada está empilhada sob a forma de monocamada com a dimensão mais longa quase perpendicular às lamelas do LDH hospedeiro, Figura 3.11.

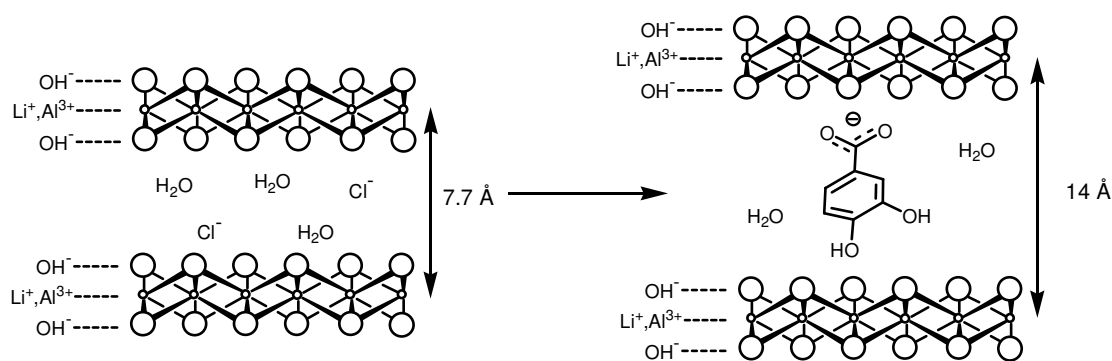


Figura 3.11: Representação esquemática do LDH antes e o esperado após a intercalação.

Estes resultados para o LDH Li-Al-(3,4-H₂dhb) (**20**) têm de ser olhados com algum cuidado pois a presença de grupos fenólicos aumenta a força de interação de grupos carboxilatos com hidróxido de alumínio e a presença de dois grupos fenólicos adjacentes são mais importantes do que os grupos carboxilos na adsorção de ácidos di-hidroxibenzóicos (por formação de catecolatos) em hidróxido de alumínio a pH alcalino^[39]. Apesar de o pH de intercalação ter sido levemente ácido, a presença dos grupos hidróxilo poderá ser suficiente para desprotonar os grupos fenóis. De facto, a caracterização por infravermelho, discutida mais à frente, conclui que o ligando se encontra neste material provavelmente como catecolato, isto é, com os dois oxigénio dos grupos fenólicos coordenados a iões Al³⁺. Tendo em conta que os dados de análise elementar e difracção de raios-X de pós serem consistentes com o LDH Li-Al-(3,4-H₂dhb) (**20**) ser um material intercalado, com um espaço interlamelar de 14 Å (apesar de uma diminuição na razão Li/Al), podem ser encontradas duas explicações: (i) ocorreu intercalação do ligando 3,4-H₂dhb seguida da desprotonação dos grupos fenólicos que coordenaram a iões Al³⁺ nas lamelas ou (ii) dissolução parcial de iões Al³⁺ seguida pela formação de complexos aniônicos Al-catecolato e subsequente intercalação destes no LDH de Li-Al.

A intercalação de ligando foi feita para por comparação dos difractogramas de raios-X de pós deste material com os de Li-Al-Mo(*T*) tentar identificar a fase correspondente à impureza destes últimos. Uma vez que a fase da amostra Li-Al-(3,4-H₂dhb) (**20**) não corresponde à impureza não foi aprofundada a sua caracterização.

As Figuras 3.12 e 3.13 mostram os difractogramas convencionais obtidos para os LDHs funcionalizados com os complexos [NMe₄]₂[MoO₂(3,4-H₂dhb)₂].2H₂O (**1**) e [NMe₄]₂[WO₂(3,4-H₂dhb)₂].2H₂O (**2**) e respectivos LDHs precursores.

Todos os difractogramas de raios-X de pós dos materiais intercalados com os complexos **1** e **2** apresentam dois aspectos em comum: (1) o primeiro pico aparece a 5,7° 2θ [*d*(003) ≈ 15,4 Å], e (2) o aparecimento de 4 picos, quase igualmente espaçados, a baixos ângulos (5-25° 2θ).

Estas quatro reflexões de Bragg podem ser atribuídas às reflexões (00*l*) para uma fase expandida com um espaçamento basal de 15,4 Å, tendo em conta a posição do primeiro pico. Esta atribuição foi confirmada por estudos de difracção de raios-X de pós utilizando fonte de sincrontrão, descrita a seguir à caracterização espectroscópica.

Os difractogramas dos LDHs de Li-Al intercalados (Figura 3.13) apresentam também sinais de intensidade variável para valores de 2θ nos intervalos 7,5-10,5° e 13,5-15,5°, que se devem provavelmente a um produto secundário. A quantidade relativa desta impureza deve ser diminuta pois, até para o material Li-Al-Mo(100)A, onde estes sinais são mais intensos, não houve indicação de uma segunda fase na análise de SEM-EDS. Além disso, os difractogramas indicam que o

aparecimento desta fase pode ser prevenida de várias formas: reduzindo o excesso de complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) utilizado [Figura 3.13, por exemplo, difractogramas (b) e (c)]; baixando a temperatura de reacção [Figura 3.13, por exemplo, difractogramas (b) e (d)]; e/ou usar como solvente uma mistura de etanol/água, à custa de perda de cristalinidade da fase de 15 Å [Figura 3.13 difractograma (f)].

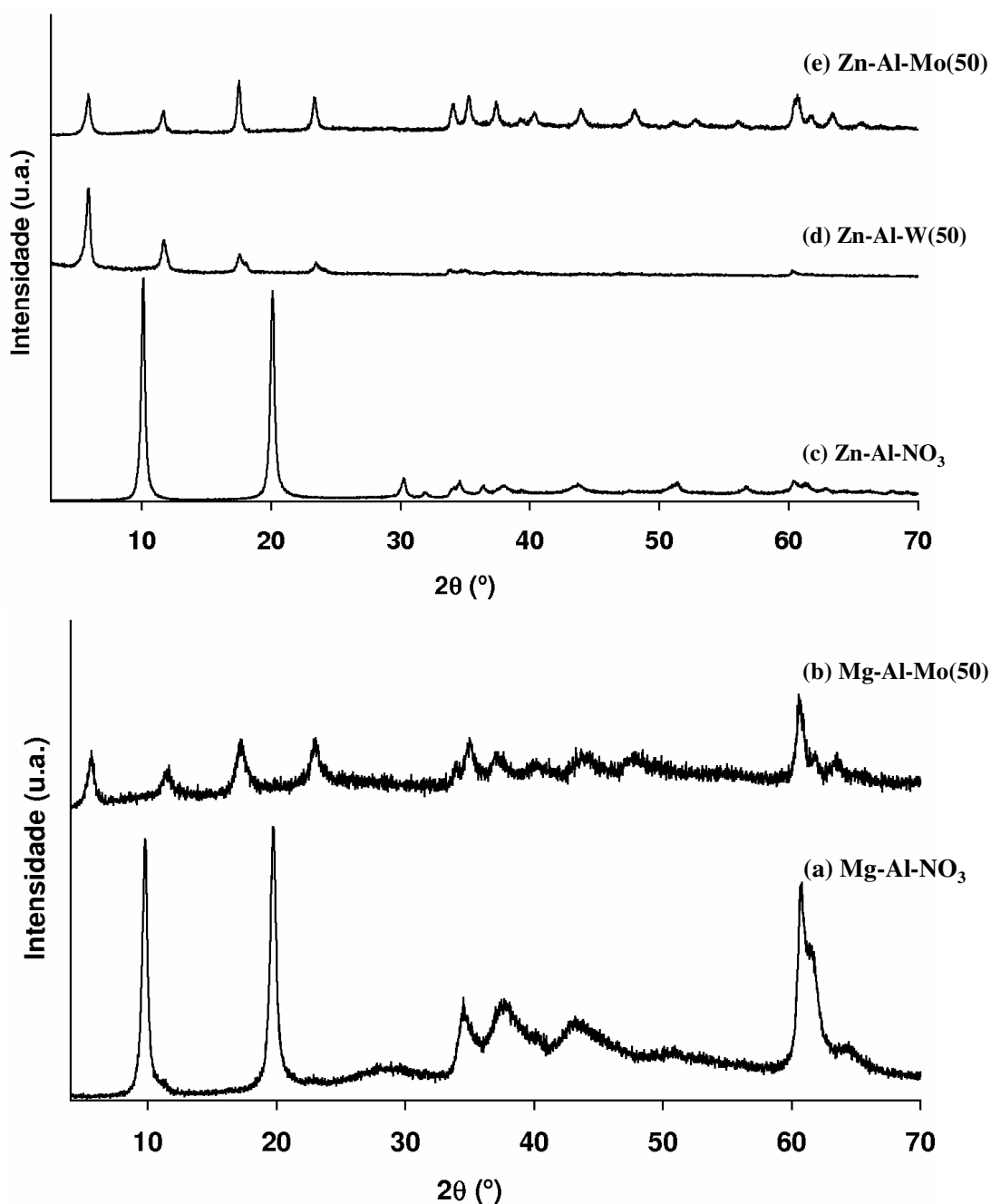


Figura 3.12: Difractogramas de raios-X de pós convencional de (a) Mg-Al-NO₃, (b) Mg-Al-Mo(50), (c) Zn-Al-NO₃, (d) Zn-Al-W(50), (e) Zn-Al-Mo(50).

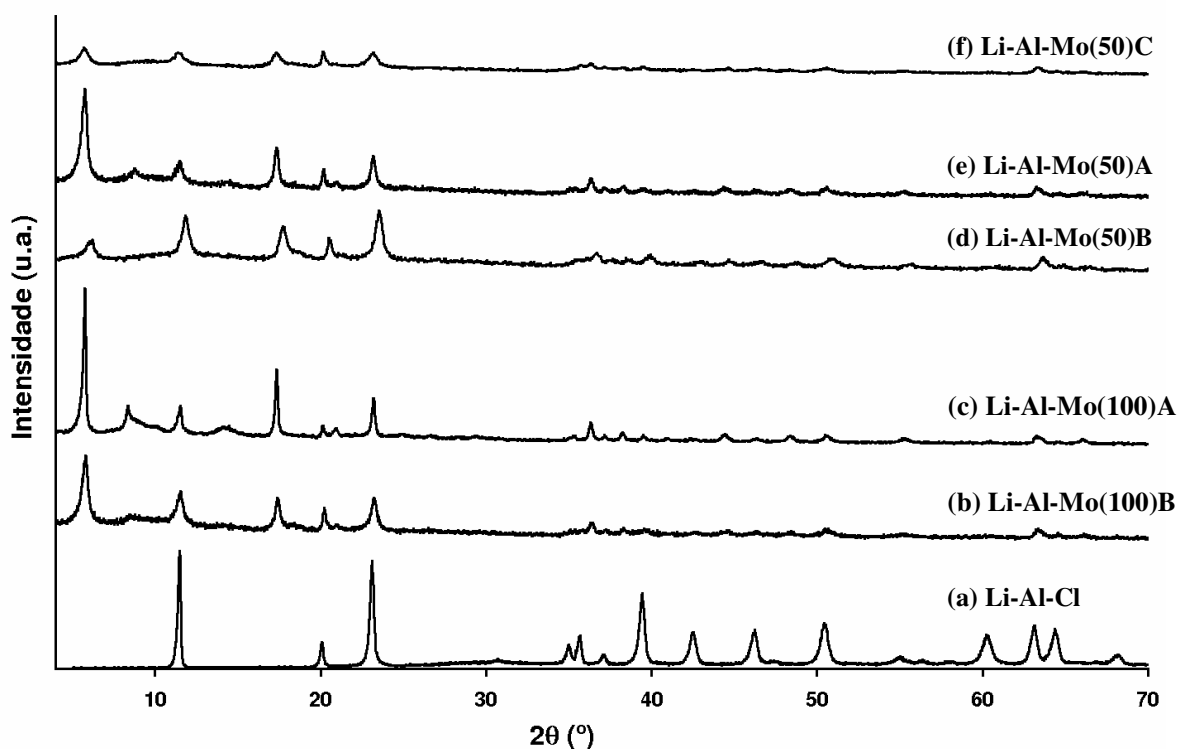


Figura 3.13: Difractogramas de raios-X de pós convencional de (a) Li-Al-Cl (a intensidade foi diminuída para 1/6) (b) Li-Al-Mo(100)B (c) Li-Al-Mo(100)A (d) Li-Al-Mo(50)B (e) Li-Al-Mo(50)A (f) Li-Al-Mo(50)C.

Os difractogramas obtidos para os precursores Zn-Al-NO_3 e Mg-Al-NO_3 , assim como para os materiais funcionalizados Zn-Al-Mo(50) e Mg-Al-Mo(50) , possuem também reflexões largas e assimétricas 01 l para valores de 2θ superiores a 30° , o que é característico de estruturas lamelares turbostáticas. O efeito turbostático é provocado por uma diminuição da ordem ao longo do eixo de empilhamento das lamelas, devido à diminuição das interações de van der Waals entre as lamelas adjacentes e, também, à ausência de um domínio interlamelar fortemente comprimido, constituído por uma grande densidade electrónica de aniões.

Métodos Espectroscópicos

Infravermelho e Raman

De forma a obter informação sobre a estrutura das espécies hóspedes de dioxomolibdénio e dioxotungsténio nos LDHs intercalados, foram realizados vários estudos espectroscópicos. Os espectros vibracionais de todos os materiais contendo Mo revelaram-se muito semelhantes no que respeita às bandas devidas às espécies hóspedes. Por este motivo na Figura 3.14, foi escolhido o

espectro apenas de um LDH Li-Al intercalado para comparar com os espectros do ligando 3,4-H₃dhb e do complexo [NMe₄]₂[MoO₂(3,4-H₃dhb)₂].2H₂O (**1**).

Como se pode ver na Figura 3.14, as bandas de elongação respeitantes ao anel aromático a 1492±2 (envolvendo a ligação C–C entre 2 átomos de oxigénio do ligando 3,4-dhb^[33, 34]) e 1587±1 cm⁻¹ para os materiais intercalados não sofreram deslocamento quando comparadas com as bandas do complexo livre **1**. A desprotonação do ácido carboxílico é revelada pela ausência da banda de vibração $\nu_{\text{assim}}(\text{C=O})$ a cerca de 1680 cm⁻¹ e o aparecimento de duas bandas intensas atribuíveis às vibrações $\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$ (1387±2 cm⁻¹) e $\nu_{\text{assim}}(\text{CO}_2)$ (1534±2 cm⁻¹). Tal como para o complexo **1**, todos os LDHs intercalados exibem uma banda a cerca de 1270 cm⁻¹ para a vibração do ligando $\nu(\text{C-O})$, que é característica de coordenação catecolato^[33, 34]. Estas observações poderiam ser entendidas como evidências da intercalação do anião intacto [MoO₂(3,4-H₃dhb)₂]^{m-}. Contudo a banda a 1270 cm⁻¹ aparece como um ombro numa segunda banda, geralmente mais intensa, a 1287 cm⁻¹, que também pode ser atribuída à elongação de grupos C–O desprotonados e coordenados a metais. A presença desta banda indica uma modificação do modo de coordenação para pelo menos alguns dos ligandos.

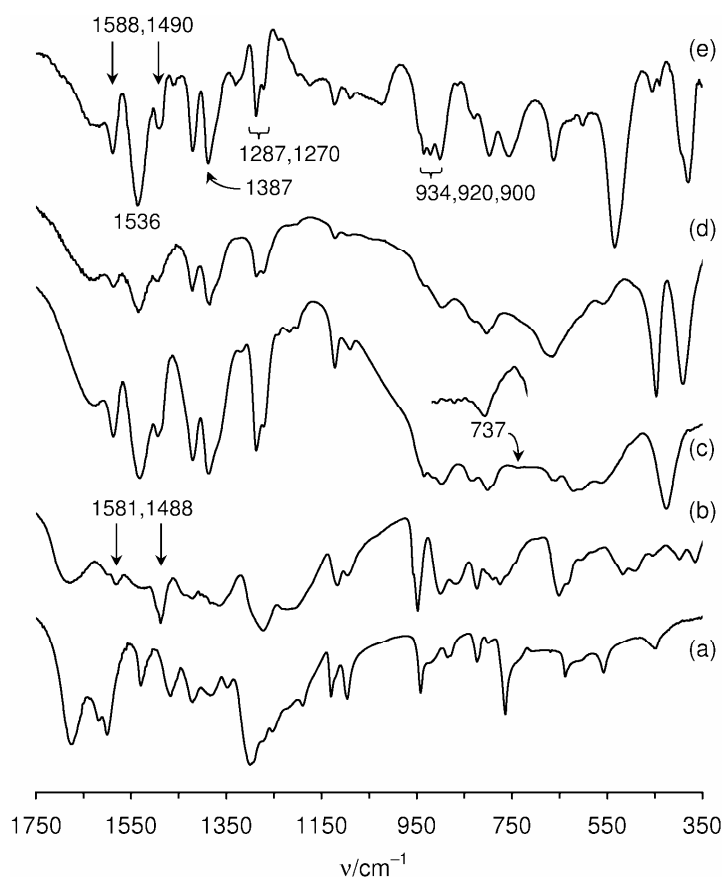


Figura 3.14: Espectros de infravermelho (no modo de Transmissão) de (a) 3,4-H₂dhb, (b) complexo [NMe₄]₂[MoO₂(3,4-H₃dhb)₂].2H₂O (**1**), (c) Zn-Al-Mo(50), (d) Mg-Al-Mo(50) e (e) Li-Al-Mo(100)A.

No complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), a vibração de elongação simétrica $\text{Mo}=\text{O}$ do fragmento *cis*- MoO_2^{2+} aparece a 900 cm^{-1} como uma banda forte no Raman, mais fraca no I.V., e a vibração de elongação assimétrica respectiva aparece a 868 cm^{-1} de intensidade média no I.V. e mais fraca no Raman. Uma banda intensa a 947 cm^{-1} está associada ao ligando orgânico. Os LDHs intercalados apresentam uma banda a $895\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ no I.V. (892 cm^{-1} no Raman) mas nenhuma banda a 868 cm^{-1} . Além disso, os materiais contendo Mo de Zn-Al e Li-Al apresentam bandas de I.V. adicionais a 920 e 934 cm^{-1} , e uma banda de intensidade média no Raman a 930 cm^{-1} , atribuíveis a vibrações de elongação $\text{Mo}=\text{O}$. O espectro do material Mg-Al-Mo(50) é um pouco diferente pois apenas é observada a banda a 934 cm^{-1} como um ombro da banda mais intensa a 895 cm^{-1} . Abaixo dos 850 cm^{-1} , os espectros vibracionais dos LDHs funcionalizados apresentam algumas bandas devido às espécies hóspedes assim como bandas devidas a vibrações MO e MOH das estruturas dos LDHs hospedeiros.

Tal como está indicado na Figura 3.14, o material Zn-Al-Mo(50) apresenta uma banda de fraca intensidade a 737 cm^{-1} que não é exibida nem pelo LDH precursor nem pelo complexo **1**. Tendo em conta os resultados de EXAFS descritos a seguir, pode atribuir-se esta banda à vibração de elongação assimétrica $\nu_{\text{assim}}(\text{Mo}_2\text{O})$, dos complexos de dioxomolibdênio(VI) contendo grupos em ponte $\mu\text{-oxo}$ ($\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$)^[34].

No espectro de I.V. do material Zn-Al-W(50) (Figura 3.15), não foi possível identificar bandas devidas às vibrações assimétricas $\nu_{\text{assim}}(\text{W}_2\text{O})$ no intervalo $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ e/ou bandas devidas às vibrações $\text{W}=\text{O}$ no intervalo $850\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ devido à intensidade das bandas do LDH hospedeiro que se sobrepõem.

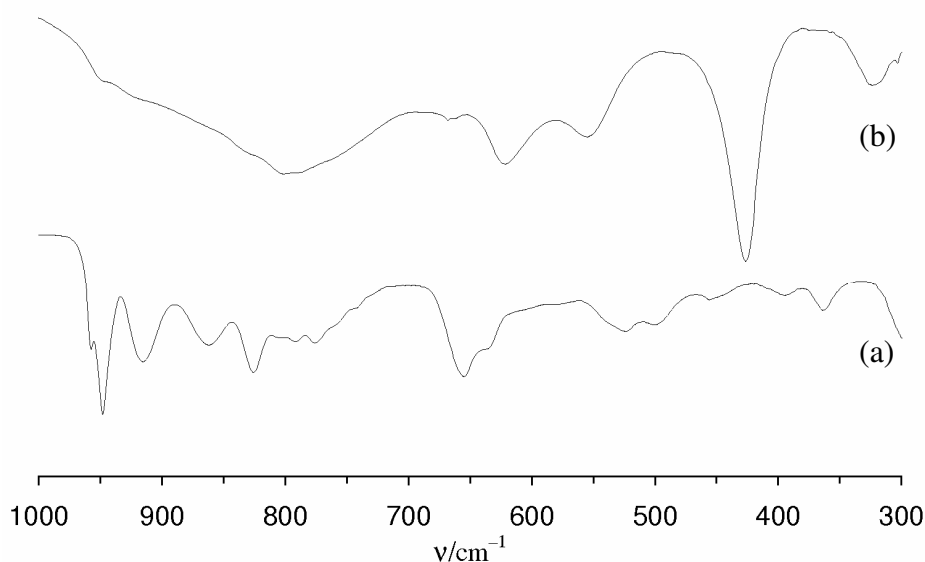


Figura 3.15: Espectros de infravermelho (Transmissão) de (a) complexo $[\text{NMe}_4][\text{WO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) e (b) Zn-Al-W(50).

A complexação de iões Al^{3+} a ligandos do tipo catecolato leva à redução das várias bandas na região 1190-1300 cm^{-1} , correspondentes a $\nu(\text{OH})$ e $\nu(\text{C}-\text{O})$, a uma única banda na região 1260-1280 cm^{-1} [32]. Isto é o que de facto ocorre no LDH Li-Al-(3,4- H_2dhb) (**20**) que apresenta uma única banda a 1274 cm^{-1} . Assim é de esperar, tal como já foi referido, que o ligando se encontre no material como catecolato, isto é, com os dois oxigénios dos grupos fenólicos coordenados a iões Al^{3+} .

Espectroscopia de Absorção de Raios X (EXAFS)

De modo a obter uma informação mais conclusiva sobre o ambiente de coordenação médio dos átomos de Mo, nos materiais intercalados, foram realizados estudos de EXAFS na fronteira-K de molibdénio, no estado sólido, à temperatura ambiente usando como modelos os complexos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**21**) e $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), Figura 3.16.

A análise dos dados obtidos para o composto **21**, mostram uma primeira esfera de coordenação de 1,8 átomos de oxigénio a 1,70 Å, 2 átomos de oxigénio a 2,32 Å e 2 átomos de cloro a 2,37 Å (Tabela 3.3), o que é consistente com a esperada geometria octaédrica distorcida constituída por uma unidade *cis*- MoO_2 , 2 átomos de cloro e 2 átomos de oxigénio da dimetil formamida (DMF). As distâncias refinadas para $\text{Mo}=\text{O}$ e $\text{Mo}-\text{Cl}$ estão de acordo com os dados cristalográficos de 1,68 e 2,34 Å^[40], enquanto a distância $\text{Mo}-\text{O}_{\text{DMF}}$ é de 2,20 Å, significativamente mais longa que a publicada. Esta distância calculada por EXAFS pode não ser de confiança devido à elevada correlação entre os parâmetros para esta esfera e os da esfera dos cloros.

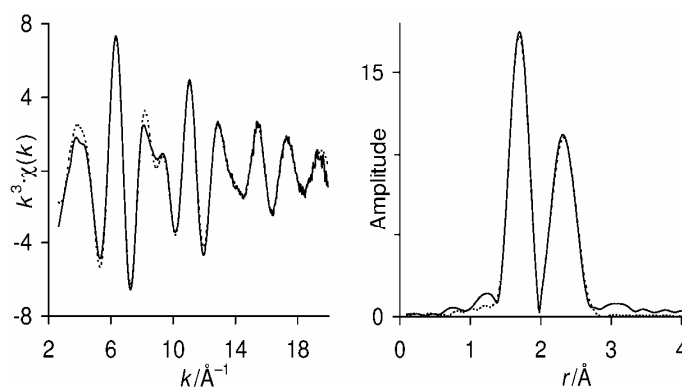


Figura 3.16: Espectros de EXAFS de fronteira-K de Mo e respectiva Transformada de Fourier (TF) do composto modelo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (**21**). As linhas sólidas representam os dados experimentais e as linhas a tracejado mostram os melhores ajustes, usando os parâmetros da Tabela 3.3.

Para o complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), o modelo inicial consistiu em 3 esferas de oxigénio a 1,73; 2,01 e 2,15 Å, com números de coordenação de 1,4; 1,0 e 1,0

respectivamente. A primeira esfera pode ser atribuída aos ligandos oxo terminais e as outras duas esferas aos átomos de oxigénio-3,4 desprotonados do ligando 3,4-Hdhb. A presença do ligando orgânico foi confirmada pela adição de uma quarta esfera para átomos de carbono a 2,98 Å, que melhorou o factor R de 17,5 para 13,3% (Figura 3.17, Tabela 3.3). O estudo de difracção de raios-X de cristal único do complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (Capítulo 2, Tabela 2.6) mostrou que o átomo de Mo no anião $[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2]^{2-}$ tem uma coordenação octaédrica distorcida constituída por uma unidade de *cis*- MoO_2 ($\text{Mo}=\text{O}$ 1,705 e 1,721 Å) e quatro átomos de oxigénio catecolatos ($\text{Mo}-\text{O}_{\text{cat}}$ 1,977; 2,007; 2,128 e 2,138 Å).

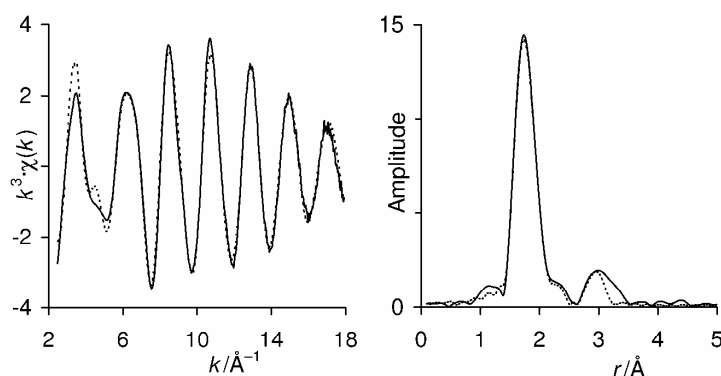


Figura 3.17: Espectros de EXAFS de fronteira-K de Mo e respectiva Transformada de Fourier (TF) do complexo **1**. As linhas sólidas representam os dados experimentais e as linhas a tracejado mostram os melhores ajustes, usando os parâmetros da Tabela 3.3.

Embora as distâncias calculadas por EXAFS estejam de acordo com os dados cristalográficos, os números de coordenação são mais baixos do que o esperado, sobretudo os relativos às duas esferas de $\text{Mo}-\text{O}_{\text{cat}}$. Estes valores devem ser vistos com alguma cautela pois o refinamento simultâneo dos números de coordenação e factores de Debye-Waller nem sempre originam resultados fiáveis, devido à elevada correlação dos dois parâmetros. Além disso, o número total de átomos de oxigénio vizinhos numa dada esfera pode estar subestimada se houver um grau elevado de desordem estática inarmónica (múltiplas distâncias interatómicas $\text{Mo}\cdots\text{O}$).

Ao comparar os espectros de EXAFS de fronteira-K de Mo, de todos os LDHs intercalados (Figuras 3.18 e 3.19), podemos ver que são todos semelhantes, mas claramente diferentes do complexo **1** quer em termos de fase quer em termos de amplitudes em todos os aspectos do espaço K . Todos os gráficos das Transformadas de Fourier (TFs) mostram a presença de uma forte interacção a cerca de 3 Å que não está presente na TF do complexo **1**.

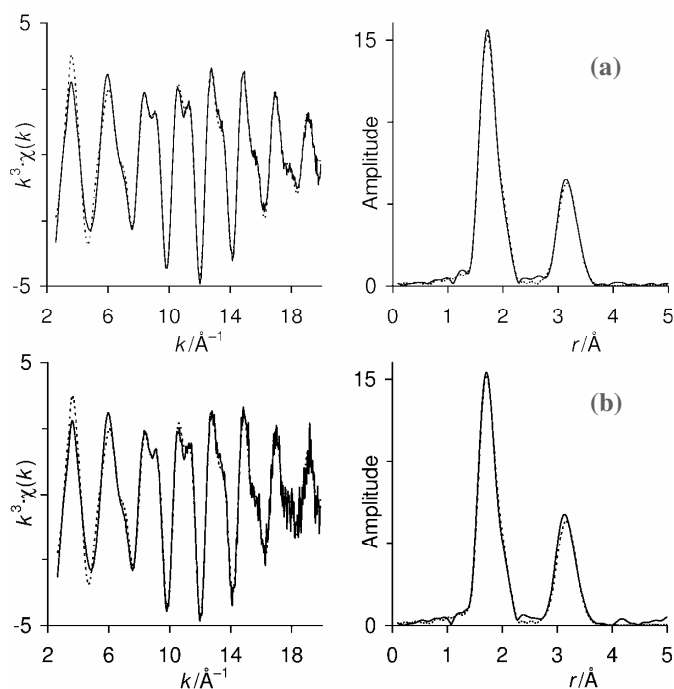


Figura 3.18: Espectros de EXAFS de fronteira-K de Mo e respectivas Transformadas de Fourier (TFs) dos materiais (a) Li-Al-Mo(50)A e (b) Li-Al-Mo(50)B. As linhas sólidas representam os dados experimentais e as linhas a tracejado mostram os melhores ajustes, usando os parâmetros da Tabela 3.3.

Todos os espectros dos materiais intercalados podem ser modelados satisfatoriamente usando esferas de oxigénio a 1,72-1,73 Å e 1,96-1,98 Å e uma esfera de molibdénio a 3,16-3,17 Å (Tabela 3.3). A adição da terceira esfera melhorou muito o ajuste, por exemplo o factor R diminuiu de 40% para 18,6% no caso do material Li-Al-Mo(100)A. Uma nova melhoria foi conseguida nos ajustes pela adição de uma quarta esfera de átomos de oxigénio a 2,22-2,24 Å para os LDHs de Li-Al e Zn-Al, e a 2,16 Å para o LDH de Mg-Al. Por exemplo no caso do LDH Li-Al-Mo(50)A, a inclusão desta quarta esfera com o número de coordenação 1,0 resultou na diminuição do factor R de 14,4 para 12,1 % e uma diminuição no valor do teste χ^2 de $3,6 \times 10^{-7}$ para $2,8 \times 10^{-7}$. Contudo, esta esfera não foi incluída nos ajustes finais devido aos elevados erros estatísticos nos parâmetros estruturais refinados, elevados factores de Debye-Waller de 0,03-0,05 Å² e um número de coordenação baixo de 1,0 o que implica um elevado grau de desordem.

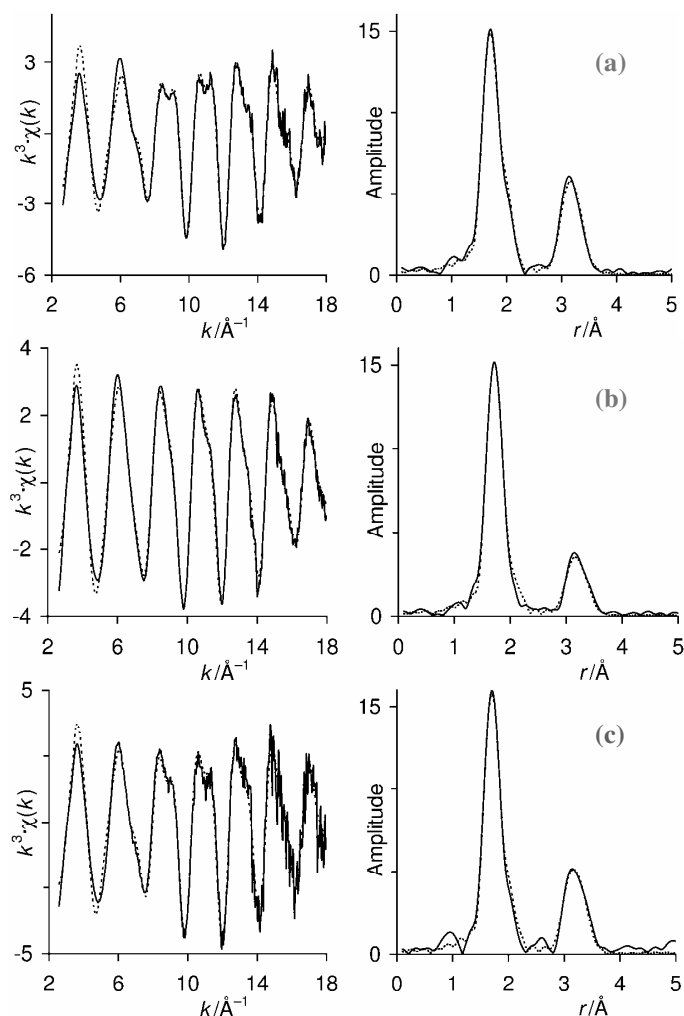


Figura 3.19: Espectros de EXAFS de fronteira-K de Mo e respectivas Transformadas de Fourier (TFs) dos materiais (a) Li-Al-Mo(100)A, (b) Mg-Al-Mo(50) e Zn-Al-Mo(50). As linhas sólidas representam os dados experimentais e as linhas a tracejado mostram os melhores ajustes, usando os parâmetros da Tabela 3.3.

As interações Mo...Mo deduzidas dos estudos de EXAFS para os LDHs intercalados indicam a presença de dímeros e/ou oligômeros maiores, e a segunda esfera de oxigênio a cerca de 1,97 Å tem presumivelmente contribuição de oxigénios que formam uma ponte entre Mo vizinhos. Uma pesquisa na base de dados CSD (versão 5.28, atualizada em Agosto 2007)^[41, 42] revelou que uma separação Mo...Mo à volta de 3,15 Å é muito típica de complexos bis(catecolatos) do tipo $[\text{Mo}_2\text{O}_5\text{L}_2]^{2-}$ contendo subunidades de catecolato (L) orientadas cofacialmente e ligadas em ponte por um núcleo $[(\text{MoO}_2)_2(\mu\text{-O})]^{2+}$.

Tabela 3.3: Parâmetros estruturais obtidos por EXAFS de fronteira-K de Mo

Compound	Atom	NC ^Ω	r/Å	2σ ² /Å ² §	E _f /eV ^ω	R (%) ^d
MoO ₂ Cl ₂ (DMF) ₂	O	1,8(1)	1,705(1)	0,0033(1)	4,8(4)	13,3
	O	2,0(2)	2,322(9)	0,0085(3)		
	Cl	2,0(2)	2,375(3)	0,0250(49)		
Complexo 1	O	1,4(1)	1,730(1)	0,0020(1)	3,0(4)	13,3
	O	1,0(2)	2,005(3)	0,0045(5)		
	O	1,0(2)	2,148(6)	0,0103(14)		
	C	2,0(4)	2,975(9)	0,0101(17)		
Zn-Al-Mo(50)	O	1,6(1)	1,723(2)	0,0019(2)	5,8(6)	21,9
	O	0,9(2)	1,964(5)	0,0055(11)		
	Mo	0,6(1)	3,168(4)	0,0056(5)		
Mg-Al-Mo(50)	O	1,6(1)	1,728(1)	0,0025(1)	7,4(4)	13,4
	O	0,6(1)	1,983(4)	0,0049(8)		
	Mo	0,35(1)	3,164(3)	0,0047(4)		
Li-Al-Mo(100)A	O	1,6(1)	1,720(2)	0,0025(2)	6,1(5)	18,6
	O	1,0(1)	1,965(3)	0,0039(6)		
	Mo	0,6(1)	3,163(3)	0,0049(4)		
Li-Al-Mo(50)A	O	1,6(1)	1,723(1)	0,0024(1)	5,0(4)	14,4
	O	1,0(1)	1,964(3)	0,0043(4)		
	Mo	0,6(1)	3,162(2)	0,0049(3)		
Li-Al-Mo(50)B	O	1,6(1)	1,723(1)	0,0024(2)	6,1(5)	19,5
	O	1,0(1)	1,965(3)	0,0046(6)		
	Mo	0,6(1)	3,161(3)	0,0048(3)		

^Ω NC = Número de coordenação. Os valores em parênteses são o erro estatístico gerado pelo programa EXCURVE. Os erros verdadeiros nos NCs devem estar na ordem dos 20%; os devidos às distâncias interatômicas cerca de 1,5%^[43]. § Factor Debye-Waller; σ = raiz quadrada da média da separação internuclear. ^ω E_f=posição de fronteira (energia de Fermi) relativa ao zero calculado no vácuo. ^d R = $\left(\frac{\int [\Sigma^{\text{teórico}} - \Sigma^{\text{experimental}}] k^3 dk}{\int \Sigma^{\text{experimental}} k^3 dk} \right) \times 100\%$.

A Figura 3.20 resume as distâncias interatômicas determinadas a partir dos dados cristalográficos para complexos com L = 3,5-R₂catecolato (R = H, *t*Bu) e nafetaleno-2,3-diolato^{[44-}

46]

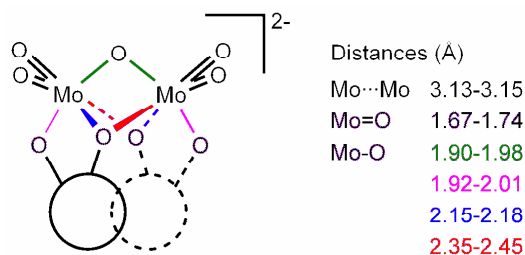


Figura 3.20: Resumo das distâncias interatômicas calculadas a partir dos dados cristalográficos de complexos contendo o dianião $[\text{Mo}_2\text{O}_5\text{L}_2]^{2-}$ [$\text{L} = 3,5\text{-R}_2\text{catecolato}$ ($\text{R} = \text{H}$, $t\text{Bu}$) e nafenaleno-2,3-diolato]^[44-46].

Os dados mostram que a primeira esfera de coordenação à volta de cada átomo de molibdênio é constituída por quatro esferas de oxigênio a 1,7; 1,95; 2,15 e 2,4 Å. Comparando as distâncias das duas primeiras esferas Mo–O e as interações Mo...Mo com as determinadas por EXAFS para os LDHs intercalados, podemos propor que um tipo de espécies semelhante está presente nos LDHs. De facto, o complexo $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_2(3,4\text{-dhb})_2]^{2-}$ já foi descrito por Karaliota et al. (como sal de tetrafenilfosfónio), embora não tenha sido caracterizado estruturalmente^[47], Figura 3.21.

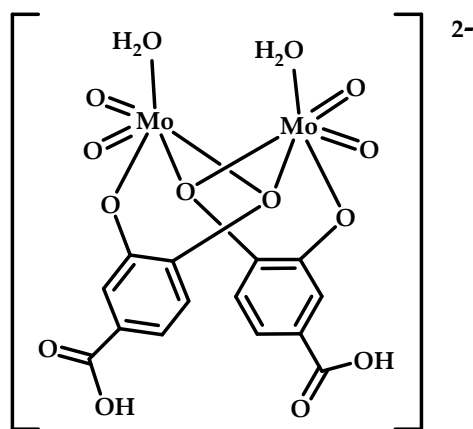


Figura 3.21: Representação esquemática do complexo $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_2(3,4\text{-dhb})_2]^{2-}$.

Há uma boa correspondência entre os dados espectroscópicos vibracionais publicados para este complexo [$\nu_{\text{sim}}(\text{MoO}_2) = 923$ (IV) e 928 (Raman) cm^{-1} , $\nu_{\text{assim}}(\text{MoO}_2) = 892$ cm^{-1} (IV), e $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{cat}} = 1286$ cm^{-1} (IV)] e as bandas exibidas pelos LDHs de Zn-Al e Li-Al. Os dados de análise elementar para os materiais Zn-Al-Mo(50), Li-Al-Mo(100)A e Li-Al-Mo(50)A também estão consistentes com a intercalação de espécies do tipo binuclear 1:1 (molibdênio:catecolato). Assim, assumindo que as cargas positivas das lamelas dos hospedeiros são equilibradas exclusivamente por complexos de dioxomolibdênio intercalados, a carga negativa média por átomo de molibdênio é dada pelas razões atômicas Al/Mo [para LDHs Zn-Al e Mg-Al] e Li/Mo para os restantes LDHs.

Este valor encontra-se no intervalo 1,9-2,2 para os três materiais referidos acima, o que é consistente com a presença de espécies como $[\text{Mo}_2\text{O}_5(3,4\text{-dhhb})_2]^{4-}$ (em vez de, ou em adição a, $[\text{MoO}_2(3,4\text{-dhhb})_2]^{4-}$) onde a carga extra 2^- surge da desprotonação dos grupos ácidos carboxílicos. O rácio atômico C/Mo tende a suportar esta conclusão (Tabela 3.2), apesar de os valores nunca chegarem a 7 para o complexo 1:1. Dado que o número de coordenação obtido por EXAFS para a esfera Mo...Mo é inferior à unidade para os materiais de Zn-Al e Li-Al estudados, a co-intercalação da espécie mononuclear 1:2 tem de ser considerada. De facto, a observação de pelo menos três bandas activas no I.V. de vibrações $\nu(\text{MoO}_2)$ sugere a presença de mais de um tipo de complexo oxomolibdénio. Para o material Mg-Al-Mo(50), os dados de análise elementar (C/Mo = 13,5) e EXAFS ($NC = 0,35$ para a esfera Mo...Mo) indicam que a distribuição de diferentes espécies de Mo (monómero, dímero) tende para a presença maioritária de monómero. Isto também é evidente para o LDH Li-Al-Mo(50)C preparado com uma mistura de EtOH/H₂O como solvente (C/Mo = 12,6). Na Tabela 3.2., os dados calculados são dados para fórmulas químicas que assumem espécies intercaladas mononucleares 1:2 e/ou binucleares 1:1. Os rácios molares para os materiais de Zn-Al e Li-Al preparados usando somente H₂O como solvente originam um rácio molar dímero/monómero entre 1 e 2,4; isto é, pelo menos dois terços dos átomos de Mo estão presentes como dímeros. Para os materiais Mg-Al-Mo(50) e Li-Al-Mo(50)C os rácios molares são de 0,09 e 0,14. Tirando os materiais Li-Al-Mo(T)B que foram preparados com um excesso menor de complexo **1** em comparação com os materiais Li-Al-Mo(T)A, a carga teórica máxima devida aos hóspedes aniônicos em cada fórmula química [obtida pela expressão: $(y + z) \times 4$] é 10-40% superior à carga positiva calculada para as lamelas dos LDHs. Este excesso de carga pode ter sido compensado pela protonação parcial dos grupos carboxílicos do ligando 3,4-dhb. Baseado nos rácios molares dímero/monómero dos materiais de Zn-Al e Li-Al preparados usando apenas H₂O como solvente, o número de coordenação (NC) calculado por EXAFS para a esfera Mo...Mo deveria ser $0,75 \pm 0,1$ o que está de acordo com o valor calculado de 0,6 (permitindo um erro de pelo menos 20% neste valor).

Espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis

O complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhhb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) e as suas soluções aquosas apresentam uma cor vermelha forte, que é a cor típica dos complexos $[\text{MoO}_2(\text{catecolato})_2]^{2-}$ [47-52]. A cor amarelo acastanhado dos materiais de Zn-Al e Li-Al preparados usando apenas H₂O como solvente é outra indicação de que as espécies intercaladas predominantes são complexos binucleares 1:1, uma vez que os complexos do tipo $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{catecolato})_2]^{2-}$ são geralmente amarelos ou laranja

pálidos. Isto foi investigado mais detalhadamente para a amostra Li-Al-Mo(100)A através de estudos de reflectância difusa UV-Vis. Os espectros são apresentados na Figura 3.20.

O complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) exibe uma banda intensa e larga com um máximo a cerca de 475 nm, correspondente a uma transição de transferência de carga do catecolato para o metal. O espectro do LDH Li-Al-Mo(100)A é dominado por um pico a cerca de 400 nm e apresenta uma segunda absorção mais fraca que aparece como um ombro a 475 nm. Por comparação com o espectro do complexo **1**, a absorção de mais baixa energia pode ser atribuída a uma transição de transferência de carga de espécies intercaladas monucleares 1:2. A banda de absorção de transferência de carga para os dímeros $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{catecolato})_2]^{2-}$ geralmente encontram-se deslocados para comprimentos de onda mais baixos quando comparados para os monômeros^[48-51], assim a banda a 400 nm é atribuída às espécies intercaladas binucleares 1:1.

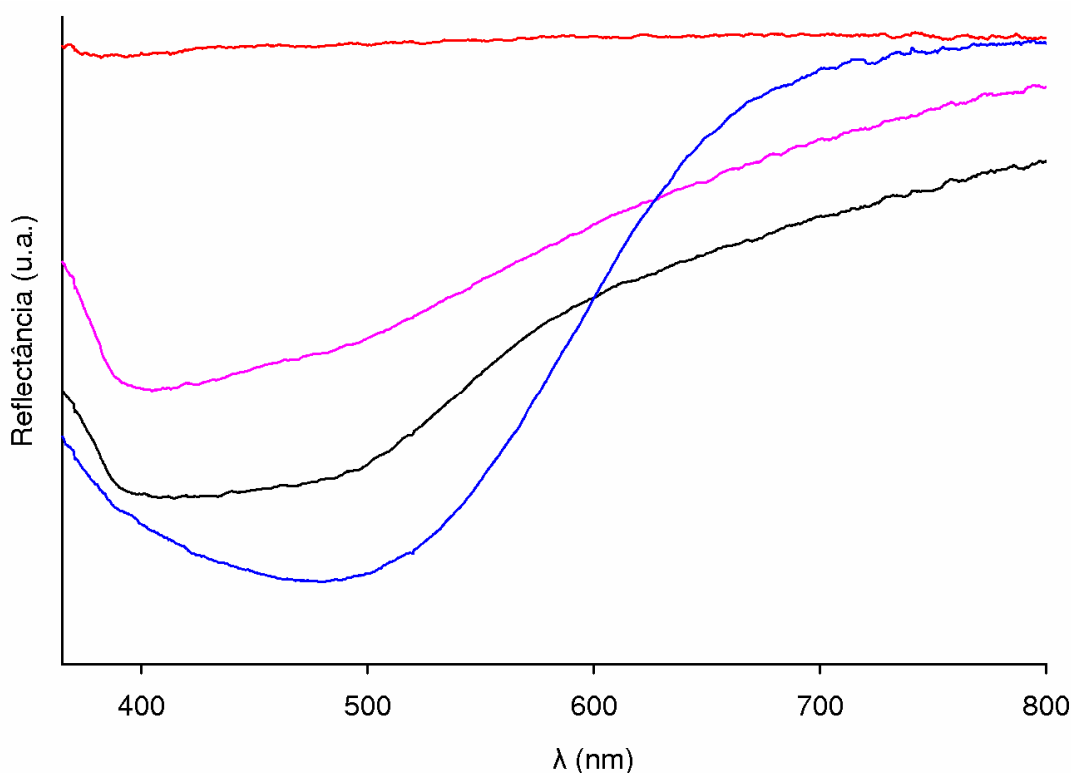


Figura 3.22: Espectros de reflectância difusa UV-Vis de Li-Al-Cl (—), $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (—), Li-Al-Mo(100)A (—), sólido recuperado após a desintercalação (—). Como referência foi usado MgO.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (solução)

De forma a obter mais informação sobre as diferentes espécies intercaladas na amostra Li-Al-Mo(100)A, foi realizada uma desintercalação da amostra procedendo a uma troca iônica com

aniões carbonato e foi feito um espectro de ^1H -RMN da solução resultante. A análise por ICP-AES da solução e do sólido residual indicam que 75% dos átomos de Mo foram trocados para a solução.

O Espectro de ^1H -RMN da solução resultante apresenta vários sinais razoavelmente bem definidos na região dos prótons aromáticos, que correspondem às espécies $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{catecolato})_2]^{m-}$ (dímero) e $[\text{MoO}_2(\text{catecolato})_2]^{m-}$ (monómero) por comparação com dados da literatura^[34, 47, 51-53] para complexos similares, Figura 3.23. O rácio dos integrais para os dois sinais H^5 é aproximadamente 1:1,1 (monómero/dímero), o que corrobora o rácio molar estimado por análise elementar (Tabela 3.2). Contudo, este resultado de ^1H -RMN deve ser encarado com cuidado uma vez que a troca iónica não foi completa, e uma das duas espécies intercaladas pode ser trocada preferencialmente. Além disso, após dissolução, deve existir um equilíbrio entre as diferentes espécies que será afectado pelo pH da solução, pela variação das concentrações e pela presença de iões sódio/carbonato em solução.

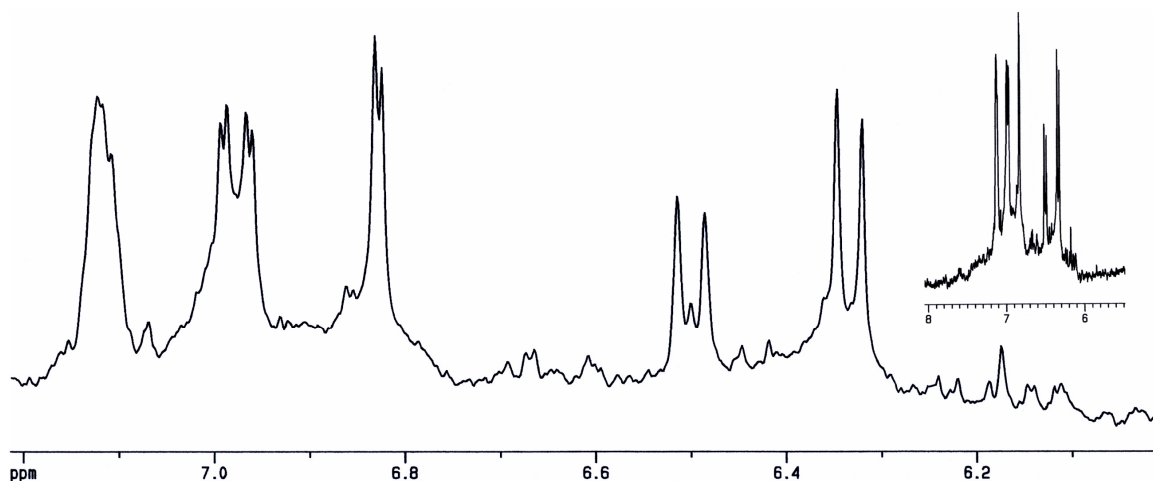


Figura 3.23: Espectro de ^1H -RMN (D_2O) da solução recuperada após a desintercalação.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (estado sólido)

Os espectros de RMN ^{13}C CP/MAS de todos os LDHs intercalados com o complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) são muito semelhantes e podem ser visto na Figura 3.24. Devido a esta semelhança foi escolhido o espectro de RMN do LDH Li-Al-Mo(100)A como exemplo dos materiais funcionalizados para comparação com os espectros do complexo **1**, do ligando ácido 3,4-di-hidroxibenzoico (3,4- H_3dhb) e do LDH funcionalizado com o ligando, Li-Al-(3,4- H_2dhb) (**20**), Figura 3.25.

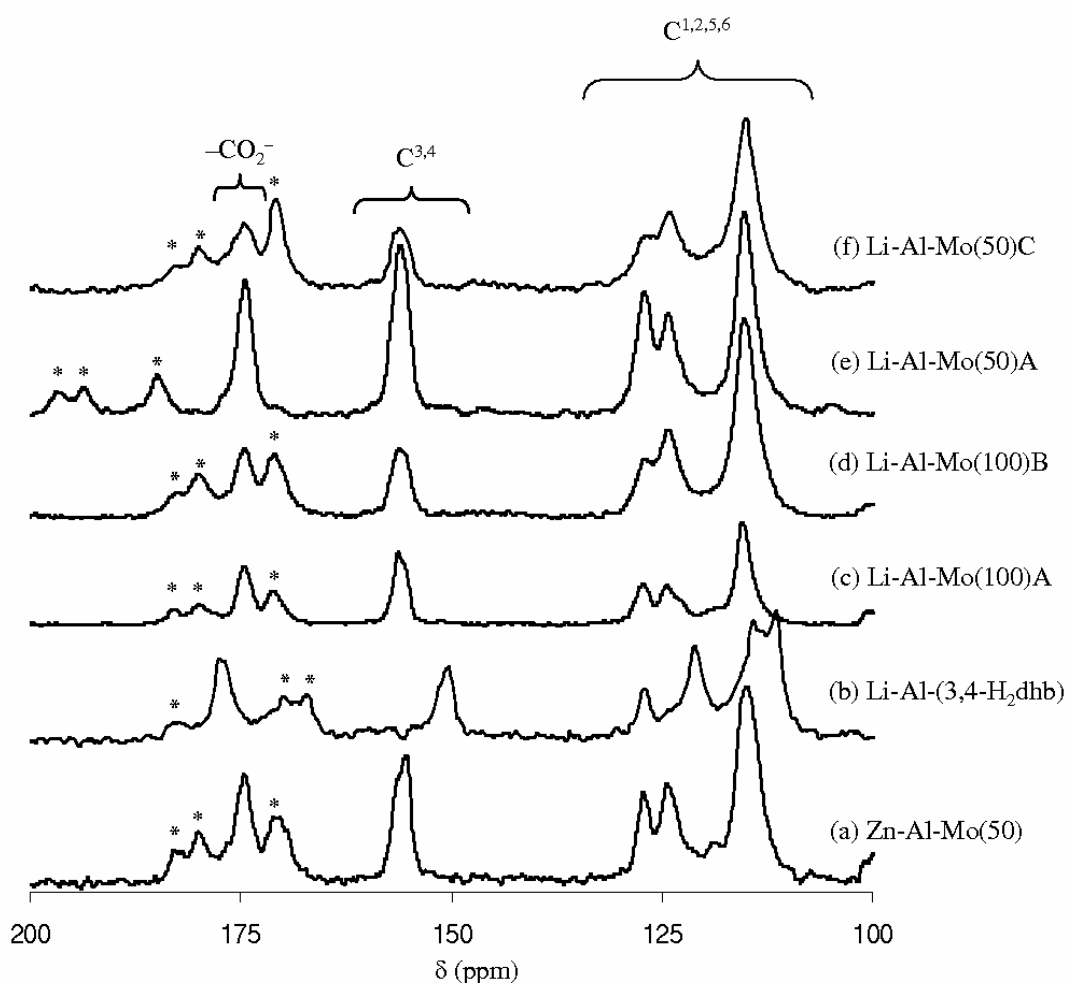


Figura 3.24: Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS de (a) Zn-Al-Mo(50), (b) Li-Al-(3,4- $\text{H}_2\text{d}hb$), (c) Li-Al-Mo(100)A, (d) Li-Al-Mo(100)B, (e) Li-Al-Mo(50)A e (f) Li-Al-Mo(50)C. “Spinning sidebands” estão assinaladas com *.

Para o ligando livre, 3,4- $\text{H}_3\text{d}hb$, os sinais a 142,4 e 150,6 ppm são atribuídos ao C^3 e C^4 ^[52], e os picos sobrepostos entre 114 e 126 ppm são devidos aos restantes átomos de carbono do anel aromático. O grupo ácido carboxílico dá origem a uma única ressonância a 173,4 ppm. No espectro do ligando intercalado Li-Al-(3,4- $\text{H}_2\text{d}hb$) (**20**), esta última ressonância desloca-se para campo mais baixo *ca.* de 4 ppm devido à desprotonação do grupo ácido carboxílico, e é observado apenas um sinal para C^3 e C^4 a 150,1 ppm.

No caso do complexo **1**, a ligação catecolato é indicada por um deslocamento para campo baixo das ressonâncias de C^3 e C^4 para 156,7 e 162,2 ppm^[52], e os dois sinais largos a 113,5 e 123,9 ppm são devidos aos restantes átomos de carbono do anel aromático. O espectro do material intercalado com o complexo **1**, em analogia com o encontrado para o Li-Al-(3,4- $\text{H}_2\text{d}hb$), apresenta o pico relativo ao átomo de carbono do grupo ácido carboxílico deslocado para campo baixo por 4

ppm relativamente ao complexo livre, e apenas um pico é observado para os carbonos C^3 e C^4 a 156,1 ppm.

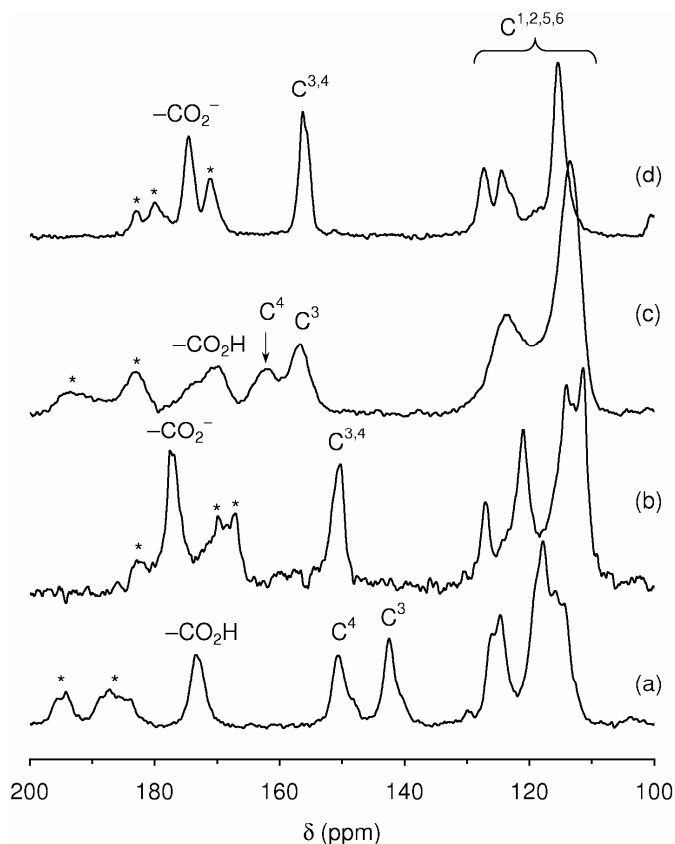


Figura 3.25: Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS de (a) ácido 3,4-di-hidroxibenzóico, (b) Li-Al-(3,4-H₂dhb), (c) complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), (d) Li-Al-Mo(100)A. “Spinning sidebands” estão assinaladas com *.

Estudos prévios de RMN ^{13}C de compostos contendo os aniões $[\text{MoO}_2(\text{cat})_2]^{2-}$ e $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{cat})_2]^{2-}$ mostram que as ressonâncias dos átomos de carbono ligados aos oxigénios aparecem no intervalo 157-159 ppm (147 ppm para o catecol livre)^[34]. Assim, apesar de os espectros dos LDHs intercalados serem consistentes com a coordenação dos átomos de oxigénio fenólicos ao centro de Mo(VI), e não haver ligando livre, não é possível retirar conclusões específicas acerca da natureza do(s) modo(s) de coordenação.

Difracção de raios-X de pós com fonte de sincrontrão

Os difractogramas de alta resolução de raios-X de pós utilizando fonte de sincrontrão dos materiais Li-Al-Mo(50)A e Li-Al-Mo(100)A (Figura 3.26 e 3.27) foram inequivocamente indexados com uma célula unitária expandida (grupo espacial $P6_3/m$) para a qual, tal como no LDH precursor Li-Al-Cl, o comprimento do eixo-*c* (cerca de 30,7 Å) contém duas regiões interlamelares.

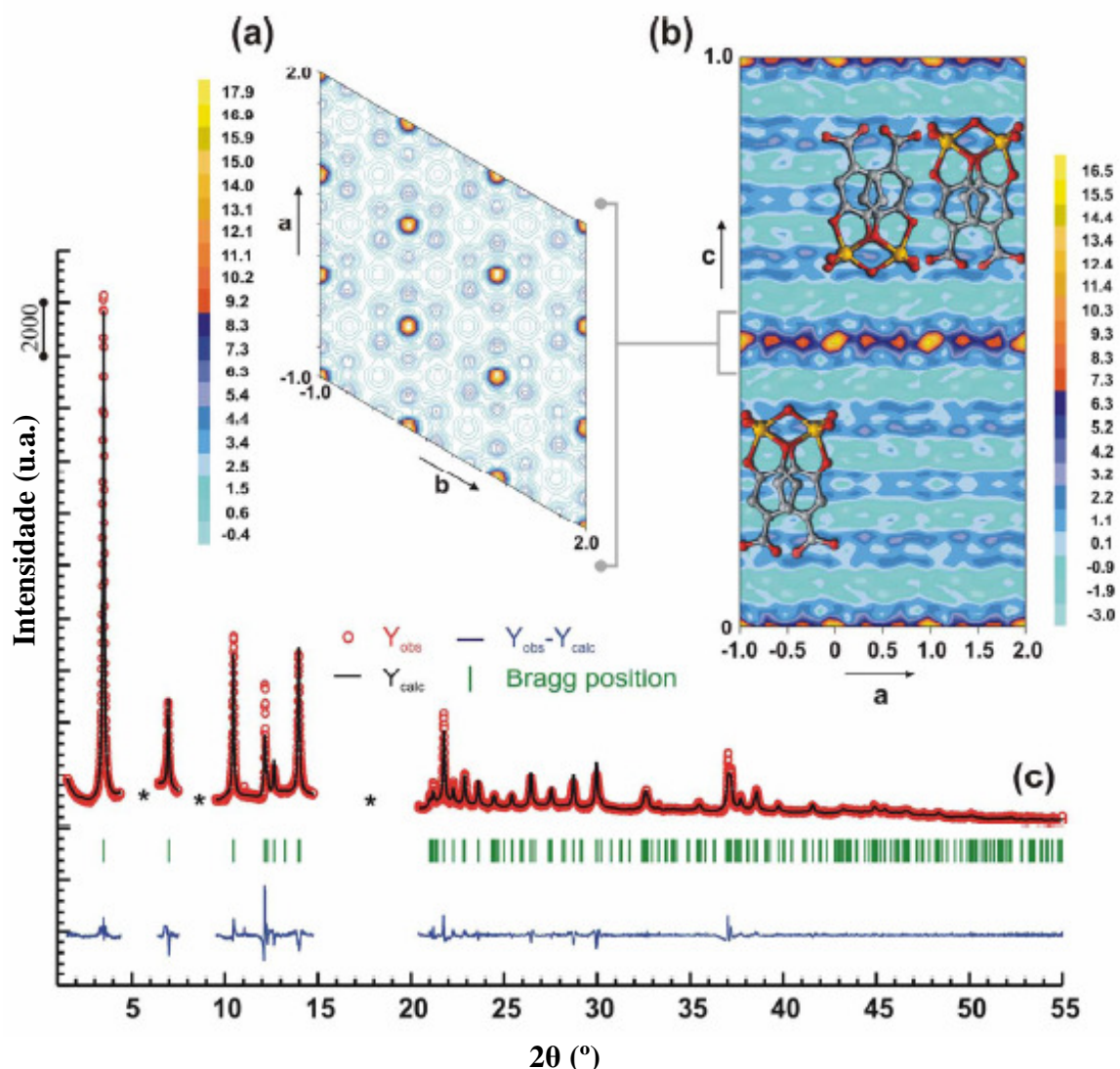


Figura 3.26: Mapas de Fourier calculados por GFourier empregando o F_{obs} extraído de uma decomposição de Le Bail de perfil completo de difração de pós do material Li-Al-Mo(50)A somado de: (a) - 0,43 a 0,57 ao longo do eixo- c , que mostra a típica distribuição hexagonal dos octaedros $\{\text{AlO}_6\}$ e $\{\text{LiO}_6\}$ no plano ab ; (b) 0 a 1 ao longo do eixo- a , enfatizando a densidade electrónica na região interlamelar atribuída à presença de espécies $[\text{Mo}_2\text{O}_5(3,4\text{-dhb})_2]^{4-}$ desordenadas (representadas no modo ball-and-stick); (c) Dados experimentais (círculos vermelhos), perfil correspondente ao difractograma completo de Le Bail (linha sólida preta), diferença nos difractogramas (linha azul). Barras verticais verdes indicam as posições angulares das reflexões de Bragg permitidas para o grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$ (sistema cristalino hexagonal). Os asteriscos representam três regiões não consideradas no refinamento devido à presença de vestígios de impureza. Parâmetros obtidos para a célula unitária, após ajuste de perfil de Le Bail com FullProf.2k, foram: $a = b = 5.0934(2) \text{ \AA}$, $c = 30.725(2) \text{ \AA}$. Ponto Zero = $0.0201(8)^\circ$. Função de perfil de Pearson com $M = 0,999(1)$. Parâmetros a meia altura de Caglioti: $U = 0.283(15)$, $V = -0.053(4)$ e $W = 0.0125(1)$. Parâmetro de assimetria = $-0.0074(6)$. Reflexões independentes = 264. Parâmetros refinados globais = 1. Parâmetros refinados de perfil = 8. $R_{\text{Bragg}} = 0.24\%$ e $\chi^2 = 6,62$.

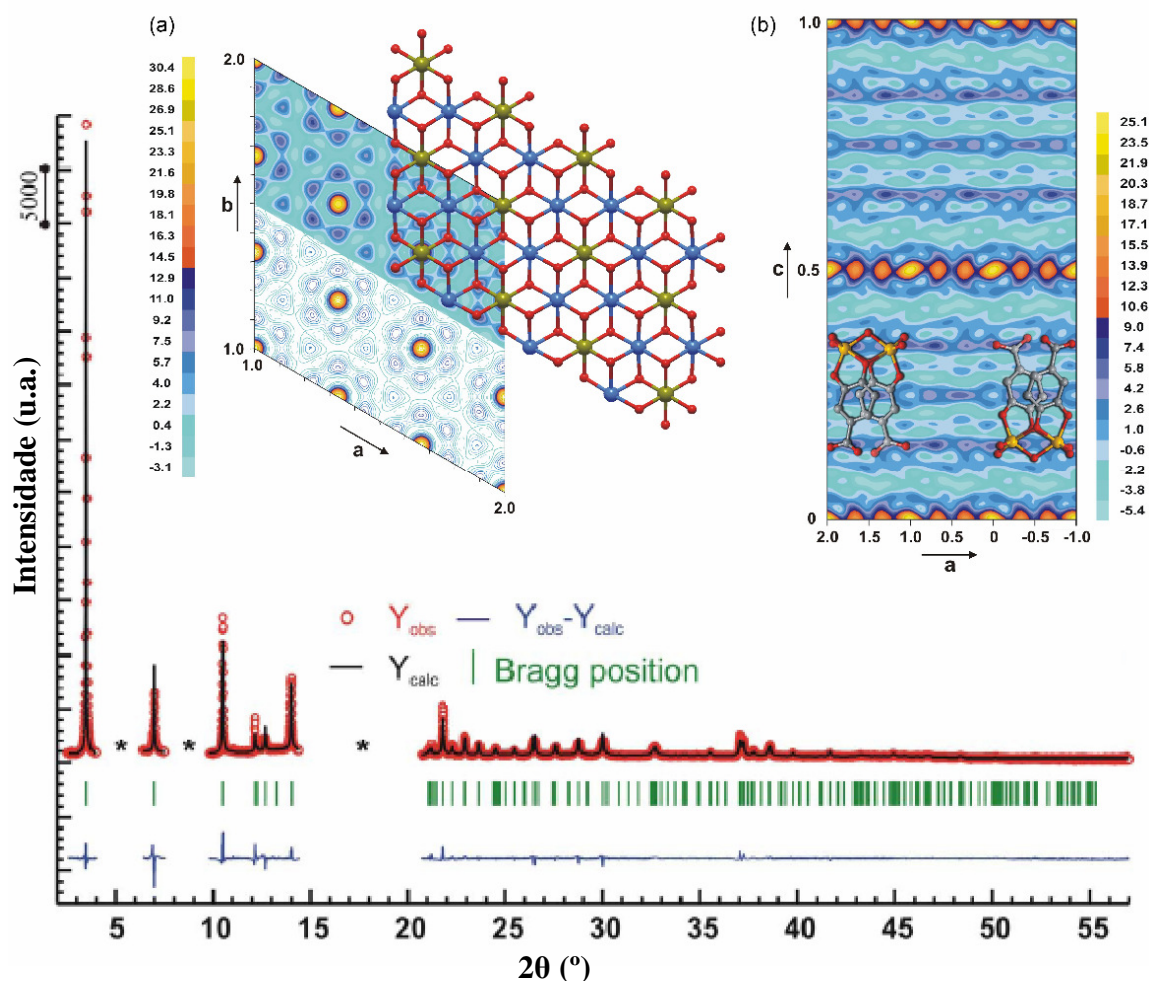


Figura 3.27: Mapas de Fourier calculados por GFourier empregando o F_{obs} extraído de uma decomposição de Le Bail de perfil completo de difração de pós do material Li-Al-Mo(100)A somado de: (a) -0,1 a 0,1 ao longo do eixo- c , o desenho da estrutura da lamela catiónica Li-Al, foi resolvida a partir do difractograma da Figura 3.9; (b) 0 a 1 ao longo do eixo- b ; (c) Dados experimentais (círculos vermelhos), perfil correspondente ao difractograma completo de Le Bail (linha sólida preta), diferença nos difractogramas (linha azul). Barras verticais verdes indicam as posições angulares das reflexões de Bragg permitidas para o grupo espacial $P6_3/m$ (sistema cristalino hexagonal). Os asteriscos representam três regiões não consideradas no refinamento devido à presença de vestígios de impureza. Parâmetros obtidos para a célula unitária, após ajuste de perfil de Le Bail com FullProf.2k, foram: $a = b = 5.0915(1) \text{ \AA}$, $c = 30.650(1) \text{ \AA}$. Ponto Zero = $0.0033(5)^\circ$. Função de perfil de Pearson com $M = 0.924(6)$. Parâmetro a meia altura de Caglioti: $V = 0.0338(7)$. Parâmetro de assimetria = $0.0105(8)$ e $0.0011(2)$. Reflexões independentes = 274. Parâmetros refinados globais = 1. Parâmetros refinados de perfil = 7. $R_{Bragg} = 0.33\%$ e $\chi^2 = 10.6$.

Os mapas de Fourier (F_{obs}) calculados a partir das intensidades integradas a partir dos perfis de decomposição de Le Bail mostram que:

- (i) as lamelas de Li-Al retêm a sua integridade estrutural e a ordem bidimensional após a intercalação;
- (ii) dentro de cada lamela a desordem estrutural entre os sítios de Li e Al é mínima, como pode ser claramente observado pela soma das intensidades muito distintas representadas na Figura 3.26(a) e 3.27(a);
- (iii) densidade electrónica estatisticamente-desordenada está localizada na região interlamelar e periodicamente distribuída;
- (iv) as maiores intensidades de densidade electrónica na região interlamelar encontram-se próximas das lamelas de Li-Al [Figura 3.26(b) e 3.27(b)].

Estes resultados estão de acordo com um modelo estrutural baseado na intercalação de complexos diméricos bis(catecolato) do tipo descrito acima. Neste modelo os aniões $[\text{Mo}_2\text{O}_5(3,4\text{-dhb})_2]^{4-}$ estão posicionados de tal maneira que o vector $\text{Mo} \rightarrow \text{Mo}$ é paralelo às lamelas de Li-Al e a orientação geral do complexo é perpendicular a estas mesmas lamelas, apesar de poder estar desordenado em, pelo menos, duas posições distintas como mostram as Figuras 3.26(b) e 3.27(b). A partir de estudos cristalográficos de compostos contendo os aniões $[\text{MoO}_2(3,4\text{-dhb})_2]^{2-}$ e $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{cat})_2]^{2-}$ [43, 46], podemos estimar que a distância ocupada pelo anião nesta orientação perpendicular às lamelas é cerca de 10,8 Å, o que se enquadra bem na altura de 10,7 Å observada. Além disso, esta orientação maximiza o número e características geométricas das possíveis interações de ligações $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$, nos quais os grupos carboxilato e os grupos $\text{Mo}=\text{O}$ interagem directamente com os grupos hidróxilos das lamelas.

O material Zn-Al-Mo(50) também tem uma estrutura expandida claramente observada pelo valor do primeiro pico, $d(003) \approx 15,4$ Å. Contudo, o conjunto das reflexões $(00l)$ do difractograma de pó não condiz com os difractogramas análogos dos outros materiais, sugerindo um eixo-*c* maior que nos outros LDHs em estudo. De facto, o difractograma deste material foi inequivocamente indexado com uma célula unitária hexagonal com um eixo-*c* de 45,932(2) Å. A análise das ausências sistemáticas revelou que a simetria deste material é melhor descrita pelo grupo $P6_4$, Figura 3.28.

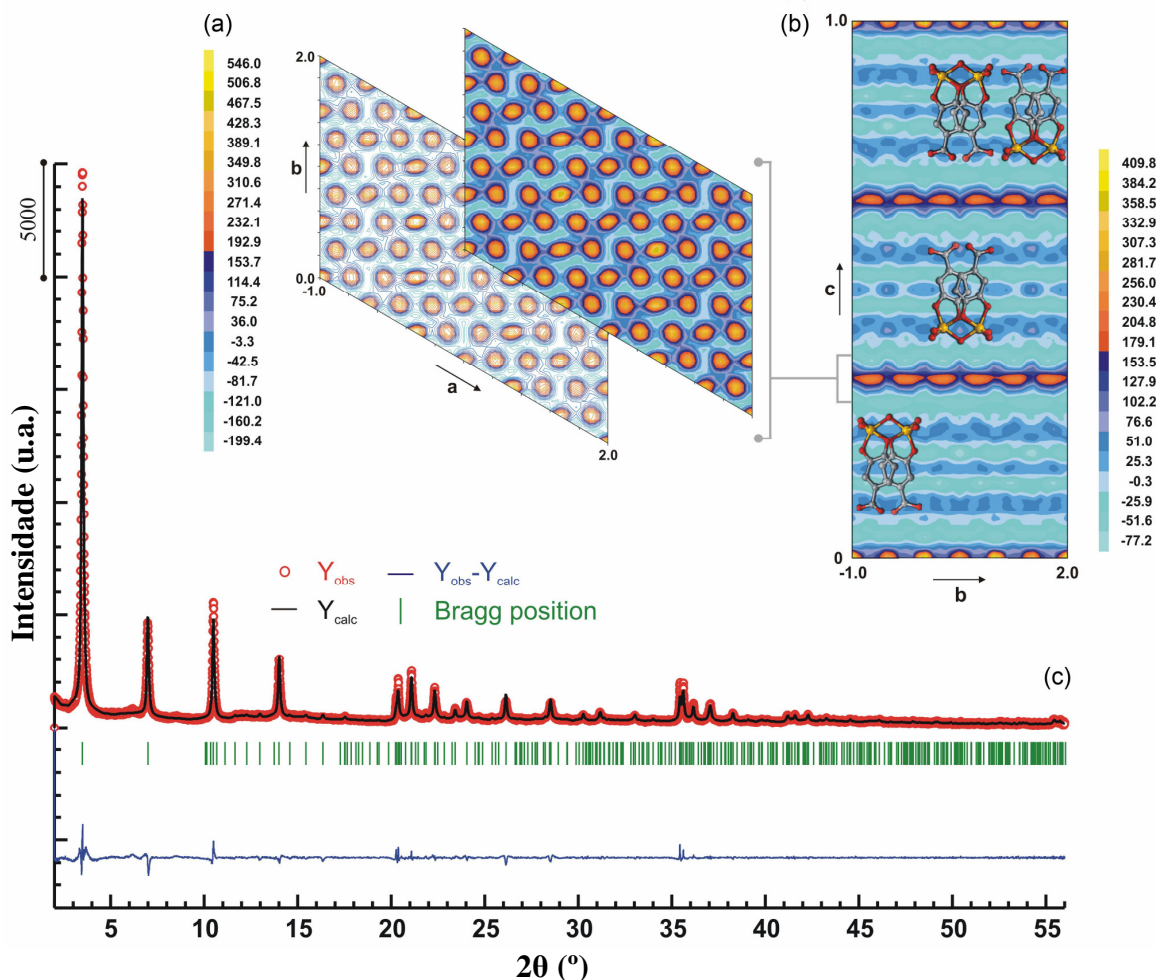


Figura 3.28: Mapas de Fourier calculados por GFourier empregando o F_{obs} extraído de uma decomposição de Le Bail de perfil completo de difracção de pós do material Zn-Al-Mo(50) somado de: (a) - 0,1 a 0,1 ao longo do eixo- c , que mostra a típica distribuição hexagonal dos octaedros $\{\text{AlO}_6\}$ e $\{\text{ZnO}_6\}$ no plano ab ; (b) 0 a 1 ao longo do eixo- a , enfatizando a densidade electrónica na região interlamelar atribuída à presença desordenada de espécies $[\text{Mo}_2\text{O}_5(3,4\text{-dhb})_2]^{4-}$; (c) Dados experimentais (círculos vermelhos), perfil correspondente ao difractograma completo de Le Bail (linha sólida preta), diferença nos difractogramas (linha azul). Barras verticais verdes indicam as posições angulares das reflexões de Bragg permitidas para o grupo espacial $P6_4$ (sistema cristalino hexagonal). Parâmetros obtidos para a célula unitária, após ajuste de perfil de Le Bail com FullProf.2k, foram: $a = b = 6.1372(1)$ Å, $c = 45.932(2)$ Å. Ponto Zero = $0.0017(7)^\circ$. $M(16)^{44} = 43.5$ e $F(16)^{45} = 44.2$. Função de perfil de Pearson com $M = 1.158(5)$. Parâmetro a meia altura de Caglioti: $U = -0.021(7)$, $V = 0.003(2)$ e $W = 0.0133(2)$. Parâmetro de assimetria = $-0.0042(5)$ and $-0.0015(1)$. Reflexões independentes = 603. Parâmetros refinados globais = 1. Parâmetros refinados de perfil = 8. $R_{\text{Bragg}} = 0.07\%$ and $\chi^2 = 3.99$.

Os mapas de Fourier (F_{obs}) calculados para Zn-Al-Mo(50) conduziram às mesmas conclusões para o modo de intercalação das espécies diméricas que as obtidas para os materiais de Li-Al, com uma distância interlamelar de 10,5 Å, após subtrair 4,8 Å correspondentes aos grupos hidróxilo nas lamelas. Em particular, para esta lamela catiónica, a desordem entre os sítios de alumínio e zinco é estruturalmente mais significativa e visível nos mapas de Fourier. A Figura 3.28(a) mostra a integração da densidade electrónica ao longo do eixo- c para a região da célula unitária correspondente às lamelas catiónicas e, a partir da distribuição de densidades, não é possível atribuir inequivocamente a localização de Zn, Al e O.

Os dados extraídos dos difractogramas de pó suportam claramente a assumpção de elevada desordem relativamente à rotação das espécies hóspedes ao longo do eixo- c da célula unitária para todos os materiais. Se os complexos aniônicos estivessem localizados em posições cristalográficas específicas na célula unitária, as reflexões l de ordem elevada, localizadas maioritariamente no intervalo 14-21° 2 θ , deveriam ser visíveis com intensidade considerável. Por exemplo, nos dois materiais intercalados Li-Al-Mo(50)A e Li-Al-Mo(100)A esta região angular não contém reflexões relevantes e foi excluída do difractograma de forma a obter uma melhor correspondência de perfil (Figuras 3.26 e 3.27).

Análise Térmica

A decomposição térmica dos materiais Mg-Al-NO₃ e Mg-Al-Mo(50) foram estudados por análise termogravimétrica (TGA) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC), Figura 3.29.

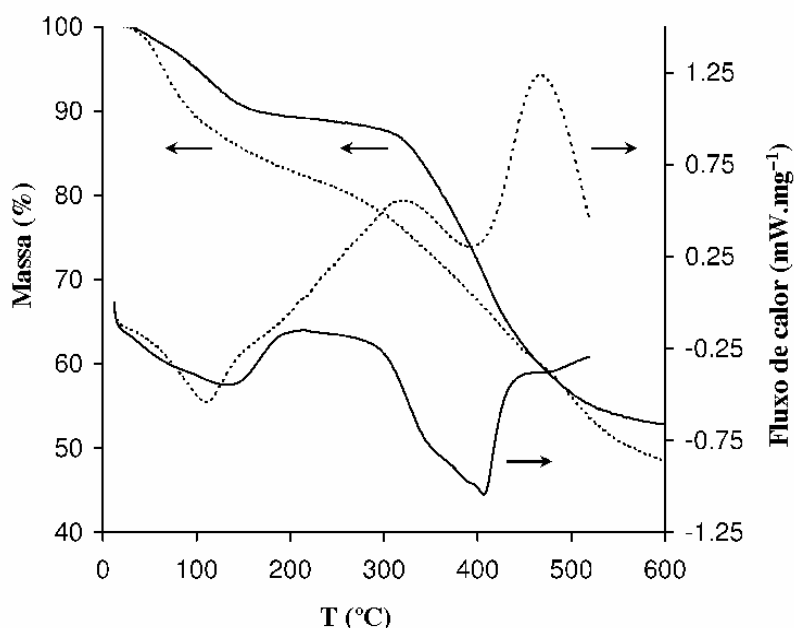


Figura 3.29: Gráficos de TGA e DSC dos LDHs Mg-Al-NO₃ (—) e Mg-Al-Mo(50) (···).

A remoção de H₂O adsorvida e intercalada no LDH precursor ocorre forma suave desde a temperatura ambiente até aos 180 °C, e posteriormente até aos 250 °C com uma perda de massa total de 11,3%. Este fenómeno endotérmico é visto no DSC como um sinal largo a 133 °C. O material intercalado Mg-Al-Mo(50), sofre uma perda superior de 19,2% até aos 250 °C, e as curvas de TGA e DSC indicam que perde a água intercalada mais facilmente. Estas diferenças podem dever-se ao facto de o LDH intercalado ter uma estrutura mais aberta o que por um lado comporta mais água e por outro dificulta menos a sua perda. A discrepância entre o valor de 19,2% de massa perdida e o valor de 27,6% calculado para a fórmula química dada na Tabela 3.2 (com 13 moléculas de H₂O) pode dever-se à presença de moléculas de água seguras por fortes interações que por isso só são removidas a temperaturas próximas dos 300 °C.

No intervalo 280-600 °C o precursor Mg-Al-NO₃ sofre uma perda de 35,4% de massa, atribuída à deshidroxilação das lamelas e à perda dos aniões nitrato intercalados. Estes processos simultâneos originam um pico intenso e largo na curva de DSC no intervalo 280-460 °C com um máximo a 405 °C. Na curva de DSC do Mg-Al-Mo(50) um pico exotérmico centrado a 320 °C precede o passo endotérmico de deshidroxilação a 390 °C, e ocorre uma perda de massa de 34,5% entre os 200 e os 600 °C. Por comparação com a curva de DSC do complexo [NMe₄]₂[MoO₂(3,4-Hdhb)₂].2H₂O (**1**), o pico exotérmico pode ser atribuído à degradação oxidativa dos ligandos orgânicos dos complexos intercalados (para o complexo **1** o pico encontra-se a 310 °C).

O comportamento térmico do Mg-Al-Mo(50) foi ainda estudado com a aquisição de difractogramas de raios-X de pós a diferentes temperaturas, Figura 3.30.

Aquecendo a amostra a 50 °C não provocou alterações significativas para além de uma ligeira diminuição na intensidade das reflexões 00l.

A 75 °C a reflexão basal a 15,5 Å é muito mais fraca e sobrepõe-se a um novo pico a 13 Å que é indicado por um asterisco na Figura 3.30. Este novo pico persiste até aos 370 °C, sofrendo um desvio gradual para ângulos mais altos, enquanto os picos 00l correspondentes à fase inicial do Mg-Al-Mo(50) só são discerníveis até aos 160 °C e não sofrem desvios com o aumento da temperatura.. Este novo pico pode ser atribuível a uma fase colapsada que se forma devido à reorientação das espécies intercaladas de oxomolibdénio entre os 50 e os 100 °C, presumivelmente devido à remoção de moléculas de H₂O intercaladas. No intervalo 100-300 °C um segundo pico, bastante largo, pode ser visto a cerca de 20° 2θ que parece estar associado com a nova fase porque também sofre desvios para ângulos maiores com o aumento da temperatura. Os difractogramas referentes a 450 e 600 °C revelam amostras essencialmente amorfas.

Também foi estudado por difracção de raios-X o comportamento térmico da amostra Zn-Al-Mo(50), Figura 3.31. Após aquecimento o material não forma nenhuma fase colapsada, e a fase de

15 Å está presente até aos 160 °C. Esta discrepância de comportamentos entre os materiais intercalados de Zn-Al e Mg-Al está presumivelmente relacionado com o facto de o material de Zn-Al ter maioritariamente espécies binucleares 1:1 e o de Mg-Al espécies mononucleares 1:2.

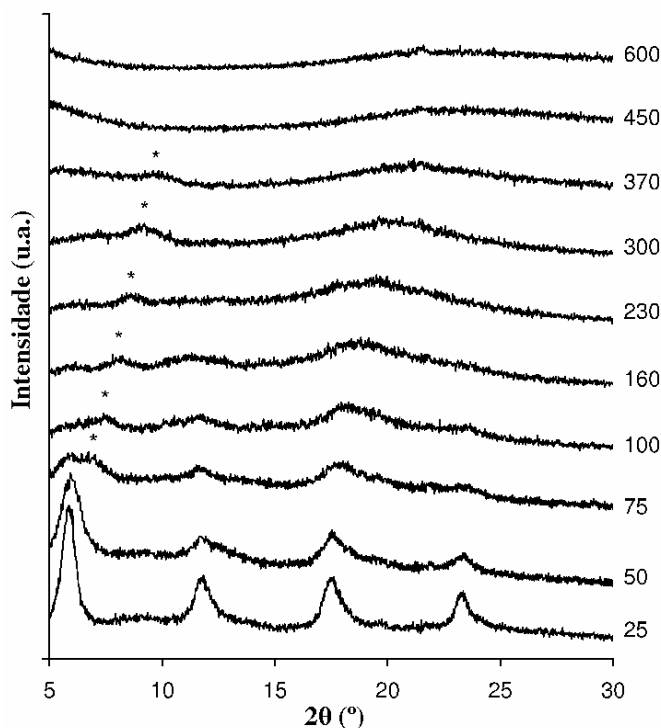


Figura 3.30: Difractogramas de raios-X de pós do material Mg-Al-Mo(50) adquiridos a diferentes temperaturas no intervalo 25-600 °C.

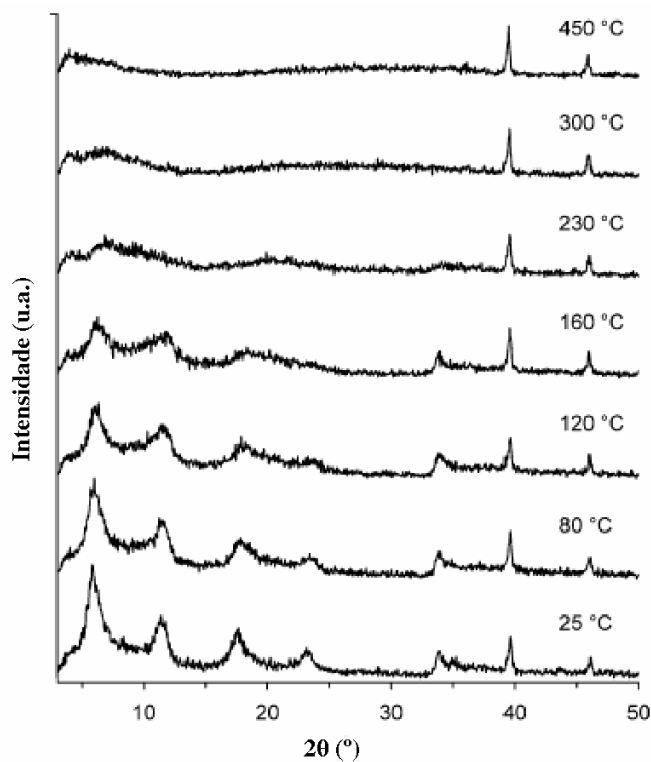


Figura 3.31: Difractogramas de raios-X de pós do material Zn-Al-Mo(50) adquiridos a temperaturas crescentes no intervalo 25-600 °C.

A estabilidade térmica dos materiais de Li-Al também foi investigada por termogravimetria, Figura 3.30.

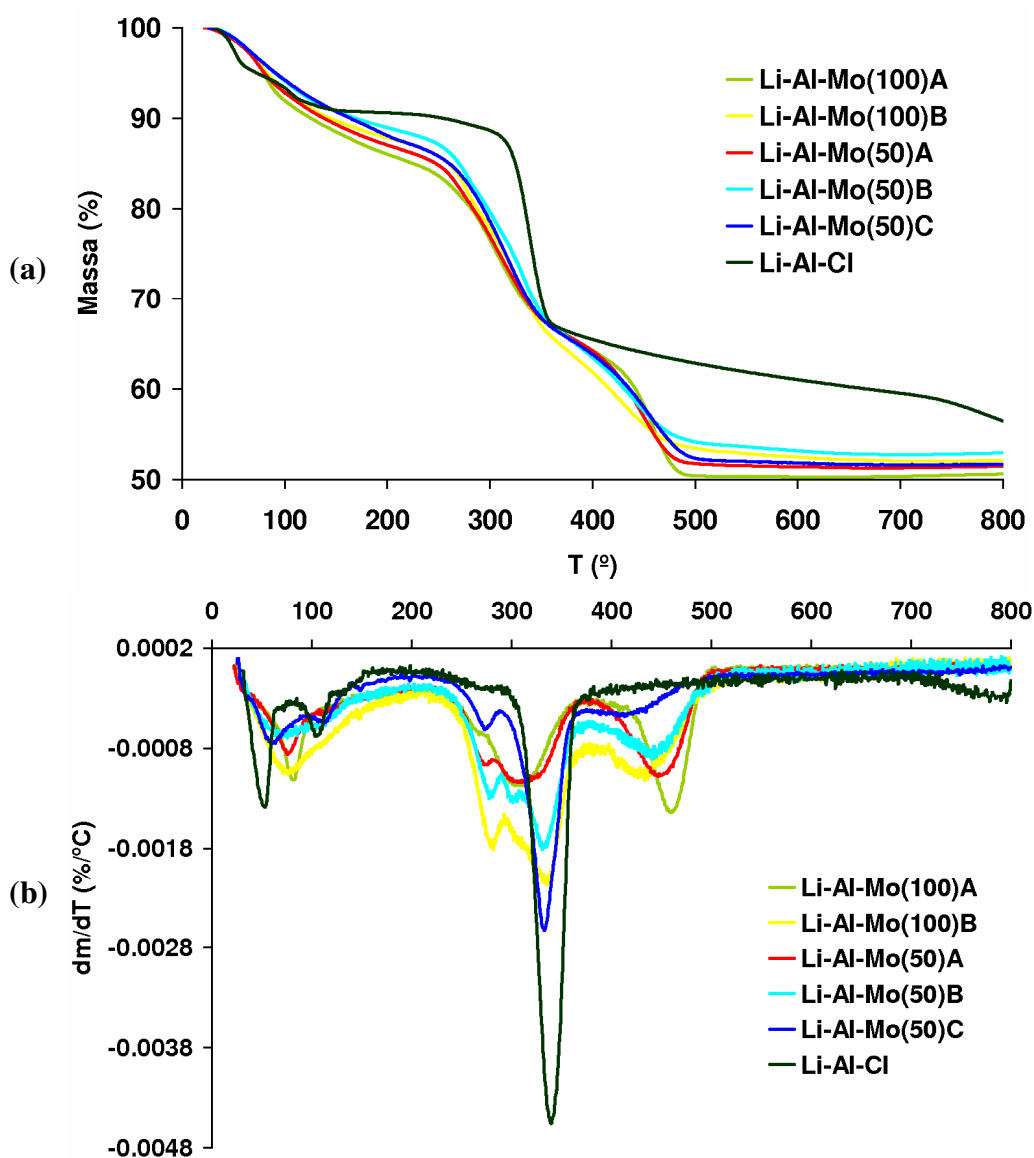


Figura 3.30: (a) Gráficos de TGA do precursor Li-Al-Cl e dos materiais intercalados Li-Al-Mo; (b) Gráficos de DTG do precursor Li-Al-Cl e dos materiais intercalados Li-Al-Mo.

O precursor Li-Al-Cl, tem um comportamento de acordo com a literatura^[54], mostrando uma perda de H₂O adsorvida até aos 65 °C, seguida da remoção da H₂O intercalada até aos 150 °C, e deshidroxilação e remoção parcial de cloreto a cerca de 340 °C. Todos os materiais intercalados de Li-Al apresentam uma decomposição térmica muito semelhante com um intervalo de desidratação suave até aos 225 °C (DTG_{Min} ≈ 83 °C), seguido por duas perdas que se sobrepõem parcialmente até ao 550 °C (DTG_{Min} ≈ 310, 460 °C), sobrando uma massa residual de 50,4-53,6%. Tal como o encontrado para a amostra Mg-Al-Mo(50), os materiais de Li-Al começam a perder H₂O intercalada a mais baixas temperaturas que o precursor. A massa perdida durante o passo de

desidratação aumenta *ca.* de 12% para os materiais Li-Al-Mo(*T*)B contendo 8,4-9,3% de Mo, até cerca de 15% para as amostras Li-Al-Mo(*T*)A contendo 10,4-11,4% de molibdénio. Os 15% de massa perdida para o material Li-Al-Mo(100)A é um pouco inferior à quantidade de H₂O de cerca de 21% calculada pela fórmula molecular dada na Tabela 3.2 (com 5 moléculas de H₂O), o que pode, tal como no caso do Mg-Al-Mo(50), dever-se à presença de moléculas de H₂O intercaladas por fortes interacções e que por isso só são removidas a temperaturas acima dos 225 °C.

3.4. Conclusões

Foram preparados uma série de LDHs intercalados com complexos de dioxomolibdénio e dioxotungsténio catecolatos, por troca iónica a partir de materiais precursores de nitrato e cloreto. Através da combinação de vários métodos de caracterização foi descoberto que ocorre dimerização do complexo monomérico precursor (com uma razão Mo:catecolato de 1:2) durante o contacto com os suportes LDHs, resultando na co-intercalação de aniões $[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2]^{m-}$ e $[\text{Mo}_2\text{O}_5(3,4\text{-Hdhb})_2]^{m-}$ em proporções que dependem do tipo de LDH e das condições de reacção. A química de solução de sistemas de Mo^{VI}-catecolato (cat) já foi muito estudada e sabe-se que em soluções neutras formam-se espécies, mais comuns, de *cis*-dioxomolibdénio(VI) $[\text{MoO}_2(\text{cat})_2]^{2-}$, enquanto em soluções acídicas são encontrados os aniões diméricos $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{cat})_2]^{2-}$. Ambas as espécies são interessantes como modelos de várias enzimas^[47]. Na preparação dos nano-compósitos LDH-Mo^{VI}-cat, a química de hóspede-hospedeiro parece influenciar a química de solução do sistema Mo^{VI}-cat de tal forma que complexos binucleares bis(catecolato) de oxomolibdénio são formados e intercalados. Este fenómeno foi particularmente evidente para os sistemas de Zn-Al e Li-Al. No caso do sistema Mg-Al, a caracterização do material intercalado indica que a distribuição das diferentes espécies de Mo está deslocada para maior percentagem de monómero. Os LDHs de Mg-Al são mais básicos que os de Zn-Al e Li-Al, e esta característica pode contrariar a conversão dos monómeros em dímeros. Aparentemente, no sistema de Li-Al o monómero pode ser estabilizado na intercalação usando como solvente durante a troca iónica uma mistura de água e etanol. Para os produtos de Zn-Al e Li-Al preparados usando apenas água como solvente, a intercalação preferencial de espécies $[\text{Mo}_2\text{O}_5(3,4\text{-Hdhb})_2]^{m-}$ em vez de $[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2]^{m-}$ pode dever-se, pelo menos em parte, pelas interacções mais favoráveis hóspede-hospedeiro em combinação com interacções hóspede-hóspede que permitem uma optimização de empacotamento interlamelar. De facto, usando os dados de difracção de raios-X de pós obtidos com uma fonte de sincrontrão, foi possível construir mapas de densidade electrónica que, não só suportam a presença de espécies diméricas na região interlamelar, como também indicam que estas espécies adoptam uma

orientação que maximiza os aspectos geométricos de possíveis interações entre os grupos carboxilato e oxo do hóspede com os grupos hidróxilo do LDH hospedeiro.

Apesar de a caracterização do material intercalado com o complexo precursor *cis*-dioxotungstênio, Zn-Al-W(50), não estar tão completa como a do material análogo com o *cis*-dioxomolibdênio, Zn-Al-Mo(50), os resultados obtidos sugerem que ambos os precursores apresentam comportamentos semelhantes de intercalação neste tipo de LDHs.

3.5. Bibliografia

- [1] M. del Arco, S. Guiérrez; C. Martín, V. Rives, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 4232.
- [2] E. Coronado, J.R. Gálan-Mascarós, C. Martí-Gastaldo, A. Ribera, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 6112.
- [3] V. Prevot, C. Forano, J.P. Besse, *Solid State Chem.*, 153 (2000) 301.
- [4] G. Wu, L. Wang, L. Yang, J. Yang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2007) 799.
- [5] A. Tsyganok, R.Green; J.B. Giorgi, A. Sayari, *Catal. Commun.*, 8 (2007) 2186.
- [6] M.R. Pérez, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M.C. Hermosín, M.A. Ulibarri, *Appl. Clay Sci.*, 32 (2006) 245.
- [7] C. Li, G. Wang, D.G. Evans, X. Duan, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 4569.
- [8] K.A. Tarasov, D.O'Hare, V.P. Isupov, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 1919.
- [9] L.-Y. Wang, G.-Q. Wu, D.G. Evans, *Mater. Chem. Phys.*, 104 (2007) 133.
- [10] G. Wu, L. Wang, D.G. Evans, X. Duan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2006) 3185.
- [11] N.H. Gutmann, L. Spiccia, T.W. Turney, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 1219.
- [12] M. Kaneyoshi, W. Jones, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 356 (2001) 459.
- [13] M. Kaneyoshi, W. Jones, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 805.
- [14] S. Bhattacharjee, J.A. Anderson, *Chem. Commun.*, (2004) 554.
- [15] S. Bhattacharjee, J.A. Anderson, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 249 (2006) 103.
- [16] B.M. Choudary, T. Ramani, H. Maheswaran, L. Prashant, K.V.S. Ranganath, K.V. Kumar, *Adv. Synth. Catal.*, 348 (2006) 493.
- [17] K.A. Carrado, J.E. Foreman, R.E. Botto, R.E. Winans, *Chem. Mater.*, 5 (1993) 472.
- [18] L. Ukrainczyk, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, S.A. Boyd, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 2668.
- [19] C.A.S. Barbosa, A.M.D.C. Ferreira, V.R.L. Constantino, A.C.V. Coelho, *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.*, 42 (2002) 15.
- [20] Z. Xiong, Y. Xu, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 1452.
- [21] M. Halma, F. Wypych, S.M. Drechsel, S. Nakagaki, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 6 (2002) 502.
- [22] C.A.S. Barbosa, A.M.D.C. Ferreira, V.R.L. Constantino, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2005) 1577.
- [23] K. Lang, P. Bezdička, J.L. Bourdelande, J. Hernando, I. Jirka, E. Káfuňková, F. Kovanda, P. Kubát, J. Mosinger, D.M. Wagnerová, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 3822.
- [24] F. Iosif, V.I. Parvulesco, M.E. Pérez-Bernal, R.J. Ruano-Casero, V. Rives, K. Kranjc, S. Polanc, M. Kočevár, E. Genin, J.-P. Genêt, V. Michelet, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 276 (2007) 34.
- [25] M. Wei, X. Zhang, D.G. Evans, X. Duan, X. Li, H. Chen, *AIChE J.*, 53 (2007) 2916.
- [26] A. Corma, F. Rey, J.M. Thomas, G. Sankar, G.N. Greaves, A. Cervilla, E. Llopis, A. Ribeira, *Chem. Commun.*, (1996) 1613.
- [27] S. Gago, M. Pillinger, A.A. Valente, T.M. Santos, J. Rocha, I.S. Gonçalves, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 5422.
- [28] A. Cervilla, A. Corma, V. Fornés, E. Llopis, P. Palanca, F. Rey, A. Ribera, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 1595.

- [29] F.E. Kühn, M. Groark, É. Bencze, E. Herdtweck, A. Prazeres, A.M. Santos, M.J. Calhorda, C.C. Romão, I.S. Gonçalves, A.D. Lopes, M. Pillinger, *Chem. Eur. J.*, 8 (2002) 2370.
- [30] J.H. Enemark, J.J.A. Cooney, J.-J. Wang, R.H. Holm, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 1175.
- [31] J. Evans, M. Pillinger, J. Zhang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996) 2963.
- [32] M. McBride, L. Wesselink, *Environ. Sci. Technol.*, 22 (1988) 703.
- [33] M.W. Lynch, M. Valentine, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6982.
- [34] W.P. Griffith, C.A. Pumphrey, T.-A. Rainey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 1125.
- [35] L. Lei, A. Khan, D.O'Hare, *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 3648.
- [36] A.V. Besserguenev, A.M. Foog, R.J. Francis, S.J. Price, D. O'Hare, V.P. Isupov, B.P. Tolochko, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 241.
- [37] J.Rodríguez-Carvajal, *FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis*; Abstract of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCR, Toulouse, France; 1990, p. 127.
- [38] Roisnel, T.; Rodríguez-Carvajal, J. *Mater. Sci. Forum* **2001**, 378-381, 118-123, WinPLOT [February 2008], A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7).
- [39] X.-H. Guan, C. Shang, G.H. Chen, *Chemosphere*, 65 (2006) 2074.
- [40] L.R. Florian, E.R. Corey, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 722.
- [41] F.H. Allen, W.D.S. Motherwell, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 58 (2002) 407.
- [42] F.H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 58 (2002) 380.
- [43] J. Evans, J.T. Gauntlett, J.F.W. Mosselmans, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, (1990) 107.
- [44] C.G. Pierpont, R.M. Buchanan, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 652.
- [45] A.M. El-Hendawy, W.P. Griffith, C.A. O'Mahoney, D.J. Williams, *Polyhedron*, 8 (1989) 519.
- [46] X.-M. Lu, Y.-Z. Zhou, S.-C. Liu, X. Mão, X.-H. Bu, *Chem. Res. Chin. Univ.*, 18 (2002) 228.
- [47] A. Karaliota, M. Kamariotaki, D. Hatzipanagioti, V. Aletras, *J. Inorg. Biochem.*, 69 (1998) 79.
- [48] G.P. Haight Jr., V. Paragamian, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 642.
- [49] K. Kustin, S.-T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2487.
- [50] S. Natansohn, J.I. Krugler, J.E. Lester, M.S. Chagnon, R.S. Flnocchlaro, *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 2972.
- [51] J.P. Wilshire, L. Leon, P. Bosserman, D.T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3379.
- [52] W.P. Griffith, H.I.S. Nogueira, B.C. Parkin, R.N. Sheppard, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1995) 1775.
- [53] C. Litos, V. Aletras, D. Hatzipanayioti, M. Kamariotaki, A. Lymberopoulou-Karaliota, *Inorg. Chim. Acta*, 360 (2007) 2321.
- [54] X. Hou, R. Kirkpatrick, *J. Inorg. Chem.*, 40 (2001) 6397.

Capítulo 4

**Imobilização do complexo $[\text{PPh}_4]_2[\text{MoO}_2(\text{NCS})_4]$ num LDH de Zn-Al
contendo pilares de 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato
e estudo das suas actividades catalíticas**

ÍNDICE

4.1. Introdução	105
4.2. Síntese dos Catalisadores	107
4.3. Caracterização dos Catalisadores	
Análise Elementar	109
Difracção de raios-X de pós	110
Microscopia Electrónica de Varrimento	111
Métodos Espectroscópicos: Infravermelho e Raman	
Catalisadores	112
Espécies activas do complexo 23 durante a catálise	113
4.4. Estudos de catálise	
4.4.1. Oxidação de álcoois na fase líquida	
Desempenho catalítico de 22-24 e 26 usando DMSO como oxidante	113
Influência do tipo de oxidante no desempenho catalítico do complexo $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$ (23)	117
Estudo da actividade do complexo $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$ (23) na presença de Líquidos Iónicos à Temperatura Ambiente (RTILs)	118
4.4.2. Oxidação do ciclo-octeno na fase líquida	
Desempenho catalítico de 22-24 e 26 usando TBHP como oxidante	120
Estudo da actividade dos complexos 22-24 na presença de líquidos iónicos à temperatura ambiente (RTILs) na oxidação de ciclo-octeno	123
4.5. Conclusões	125
4.6. Bibliografia	126

4.1. Introdução

Os oxocomplexos de molibdénio num elevado estado de oxidação são importantes catalisadores em reacções de transferência de oxigénio (TO), tanto na natureza como em processos industriais^[1-4]. A primeira indicação clara de uma TO mediada por complexos de molibdénio foi a oxidação ao ar de fosfinas terciárias na presença do complexo de ditiocarbamato $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{S}_2\text{CNet})_2$ ^[5, 6]. Este complexo também é capaz de catalisar a TO do dimetilsulfóxido (DMSO) para a trifenilfosfina (Ph_3P), que é uma reacção usada frequentemente como modelo^[7, 8].

Um dos complexos mais simples que catalisa a reacção de oxidação da trifenilfosfina pelo DMSO é o complexo de tiocianato *cis*- $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NCS})_4]^{2-}$. Arzoumanian et al. descobriram que o sal de tetrafenilfosfónio, $[\text{PPh}_4]_2[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NCS})_4]$ (**22**), é aproximadamente vinte vezes mais activo como catalisador na reacção modelo do que o complexo $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{S}_2\text{CNet})_2$ ^[9]. Numa tentativa de melhorar o poder oxidante do anião $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NCS})_4]^{2-}$, o mesmo grupo fez reagir **22** com várias bipyridinas e obteve, no caso da 4,4'-di-*tert*-butil-2-2'-bipyridina, o monómero neutro $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$ (**23**)^[10, 11] com propriedades excepcionais em reacções de TO, não apenas para fosfinas, mas também para álcoois e arilalcenos^[12, 13]. Estas reacções de oxidação tornam-se catalíticas na presença de DMSO. Durante a reacção de **22** com di-*t*Bu-bipy, a redistribuição dos ligandos oxo originam quantidades vestigiais do dímero μ -oxo, $\text{Mo}^{\text{VI}}_2\text{O}_5(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})_2$ (**24**). A síntese directa e a estrutura cristalina de **24** foi publicada em 1999^[14], e foram efectuados recentemente cálculos teóricos *ab initio*^[15].

O baixo custo e a fácil disponibilidade do DMSO tornam-no muito atractivo como agente em reacções de TO. Adicionalmente, o produto secundário sulfureto de dimetilo (Me_2S) é um ligando de coordenação fraca não provocando por isso inibição do catalisador durante a reacção^[16]. Contudo, o Me_2S é indesejável em aplicações de larga escala^[17].

Estudos sobre a eficácia dos complexos **22-24**, como catalisadores na oxidação de álcoois na presença de dadores de oxigénio que não o DMSO não foram, até há data, publicados. No entanto, existem vários exemplos na literatura em que complexos do tipo oxomolibdénio(VI) catalisam a oxidação de álcoois usando oxidantes como o peróxido de hidrogénio (H_2O_2), o oxigénio molecular e o *tert*-butilo hidroperóxido (TBHP)^[18-21]. O primeiro objectivo do trabalho a que este Capítulo se refere é, por isso, a comparação de DMSO, iodosobenzene (PhIO), H_2O_2 e TBHP como oxidantes na oxidação de álcool benzílico e ciclo-hexanol com os catalisadores **22-24**. O segundo objectivo é estudar o papel dos complexos **22-24** na epoxidação catalítica do ciclo-octeno com TBHP. Brito et al. descobriram que os complexos análogos $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NCS})_2\text{L}$ e $\text{Mo}^{\text{VI}}_2\text{O}_5(\text{NCS})_2\text{L}$ contendo oxazolinas quirais, ou no caso do dímero a 2,2'-bipyridina, exibem actividade moderada como catalisadores precursores na epoxidação de ciclo-octeno (Cy8), norborneno e (*R*)-limoneno à

temperatura ambiente, usando como oxidante TBHP em água^[22, 23]. Até há data, o único trabalho sobre a epoxidação de olefinas na fase líquida, catalisada por **22-24**, é uma referência a resultados não publicados para a reacção de estireno com $[\text{PPh}_4]_2[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NCS})_4]$ (**22**) sob radiação UV e na presença de Ph_2SO ^[13]. Um estudo teórico da oxidação de etileno na presença do complexo dimérico **24** foi recentemente publicado^[24].

Os compostos **22-24** são geralmente homogêneos nas reacções oxidativas na fase líquida, o que pode comportar alguns inconvenientes, como o gasto energético e o custo da separação dos produtos de reacção do catalisador metálico assim como a sua reciclagem. Assim, é conveniente a imobilização dos complexos homogêneos num hospedeiro inorgânico estável e robusto o que permite a separação do catalisador por uma simples filtração, ou usar um líquido iónico imiscível com os produtos, permitindo a separação destes por uma simples decantação.

Um hospedeiro inorgânico apropriado para este tipo de complexos são os LDHs de Zn-Al. Diversos tipos de complexos foram já intercalados em LDHs por troca iónica, incluindo ftalocianinas, cianocomplexos, complexos oxálicos e polioxometalatos^[25-27]. Corma et al. publicaram a imobilização do anião $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ num LDH de Zn-Al tendo o material resultante sido descrito como um catalisador heterogêneo eficaz na oxidação de tióis por oxigénio molecular ou ar^[28-30]. Mais tarde, Cervila et al. investigaram a actividade catalítica deste material funcionalizado com o complexo de dioxomolibdénio na redução de nitrobenzeno a anilina por tióis^[28]. Recentemente, foi preparado um LDH de Zn-Al intercalado com aniões de 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato (BDC) e estudada a sua aplicabilidade como suporte para complexos de molibdénio^[31].

Outra alternativa promissora é a imobilização do catalisador num líquido iónico à temperatura ambiente (RTIL). Um RTIL consiste num sal orgânico com um ponto de fusão inferior à temperatura ambiente. Na última década os RTILs têm atraído uma atenção considerável como possíveis substitutos de solventes orgânicos convencionais devido às suas propriedades físicas únicas, como a elevada polaridade, a estabilidade térmica e não serem nem inflamáveis nem voláteis. Os RTILs são ainda imiscíveis com a maioria dos hidrocarbonetos e possibilitam a solubilização dos catalisadores, permitindo uma alternativa não aquosa para reacções de catálise em duas fases, nas quais o catalisador fica “imobilizado” e é facilmente separado e reutilizado^[32-36]. Assim, de forma a melhorar a reciclagem dos complexos **22-24** nas reacções de oxidação catalítica em fase líquida, foi estudado o uso de RTILs como solvente para os complexos de molibdénio.

Foram publicados resultados promissores para a epoxidação do ciclo-octeno recorrendo a vários RTILs como solventes reaccionais, e utilizando o TBHP^[37, 38] ou os aductos de ureia-peróxido de hidrogénio^[39] como oxidantes, e alguns complexos de molibdénio(VI) como catalisadores. Outra publicação mostra que o molibdato de um RTIL, $[\text{BMI}]_2[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NCS})_4]$

(BMI = 1-butil-3-metilimidazolo), pode ser usado como um catalisador auto-suportado na oxidação bifásica do Ph_3P na presença de $\text{DMSO}^{[40]}$.

Este Capítulo apresenta o desempenho dos complexos $[\text{PPh}_4]_2[\text{MoO}_2(\text{NCS})_4]$ (**22**), $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$ (**23**) e $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{NCS})_4(\text{di-}t\text{Bu-bipy})_2$ (**24**) na oxidação em fase líquida do álcool benzílico (BzOH), do ciclo-hexanol (C_6OH) e do ciclo-octeno (Cy_8), usando diversos oxidantes. Foi também preparado um catalisador heterogêneo análogo ao complexo **23** usando um LDH de Zn-Al com pilares de 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato (BDC) como hospedeiro do complexo $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2$, e este novo material foi estudado como catalisador nas mesmas reacções mencionadas para os complexos. Com o intuito de melhorar a reciclagem dos complexos foi ainda estudada a actividade destes usando como solventes dois RTILs: N-butil-3-metilpiridínio hexafluorofosfato ($[\text{BMPy}]\text{PF}_6$) e N-butil-3-metilpiridínio tetrafluoroborato ($[\text{BMPy}]\text{BF}_4$).

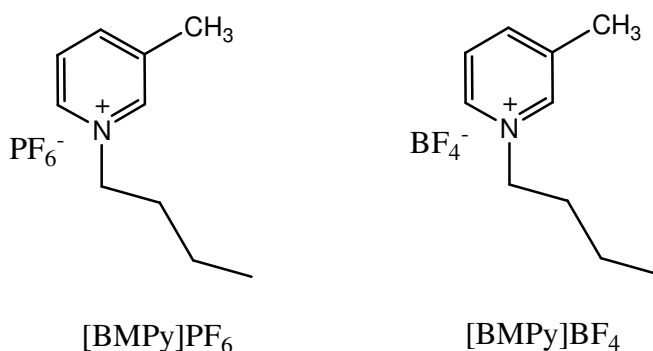


Figura 4.1: Representação dos RTILs $[\text{BMPy}]\text{PF}_6$ e $[\text{BMPy}]\text{BF}_4$.

4.2. Síntese dos Catalisadores

Foram preparados os complexos $[\text{PPh}_4]_2[\text{MoO}_2(\text{NCS})_4]$ (**22**)^[9] e $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$ (**23**)^[11] (Figura 4.2) com pequenas alterações aos métodos descritos na literatura. O sal de tetrafenilfosfônio **22** foi preparado pela adição lenta de uma solução de HCl a uma solução aquosa de Na_2MoO_4 e KSCN . Após uma hora de reacção foi adicionada uma solução de PPh_4Cl em diclorometano e a mistura reaccional agitada fortemente durante 5 min. O sólido amarelo que precipita da fase orgânica foi isolado, lavado com éter dietílico e seco em vácuo. Na primeira tentativa de sintetizar o complexo **23** foi obtido o complexo $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{NCS})_4(\text{di-}t\text{Bu-bipy})_2$ (**24**), pelo que a síntese foi repetida diminuindo o tempo de reacção de forma a obter o monómero. Adicionou-se diclorometano anidro ao complexo **22** e 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-bipiridina previamente secos. A solução resultante foi deixada sob agitação durante 4h 30 min (**23**) ou 24 h (**24**) seguido da adição de éter dietílico com a consequente formação de precipitado. O schlenk foi arrefecido em

azoto líquido e a solução foi concentrada e filtrada. A esta solução foi adicionado hexano levando à precipitação de um sólido amarelo (**23**) ou laranja (**24**) que foi isolado, lavado com hexano e seco sob vácuo.

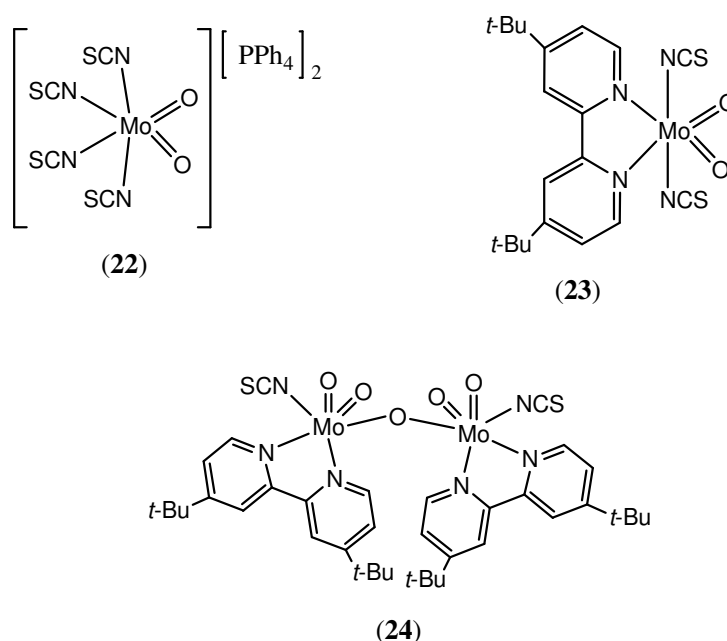


Figura 4.2: Representação dos complexos **22-24**.

Com o objectivo de preparar um catalisador heterogéneo análogo ao complexo $MoO_2(NCS)_2(di-tBu-bipy)$ (**23**) um LDH de Zn-Al com pilares de 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato (BDC) foi tratado com excesso de $[PPh_4]_2[MoO_2(NCS)_4]$ (**22**) obtendo o material Zn-Al-BDC/Mo (**26**). O LDH precursor com a composição $Zn_{3.15}Al_2(OH)_{10.3}(C_{12}H_6N_2O_4) \cdot 5.5H_2O$ (**25**) designado como Zn-Al-BDC foi preparado por um método já descrito^[31]. Um total de 2 equivalentes de KOH em H_2O foi adicionado a uma solução/suspensão de ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico em DMF a 70 °C. Uma suspensão aquosa de Zn-Al- NO_3 (**9**) foi então adicionada e a mistura deixada em agitação durante 48h a 50 °C. O produto sólido foi isolado por filtração e lavado várias vezes com H_2O (DD). O precursor Zn-Al-BDC (**25**) antes de ser usado foi seco em vácuo a 150 °C durante 4h, findas as quais foi adicionado CH_2Cl_2 anidro e a suspensão resultante deixada em agitação durante 15 min. O complexo **22** foi então adicionado sob corrente de azoto e a mistura laranja deixada a reagir durante 24h. O produto sólido amarelado **26** foi isolado por filtração e lavado várias vezes com CH_2Cl_2 quente e seco sob vácuo a 50 °C.

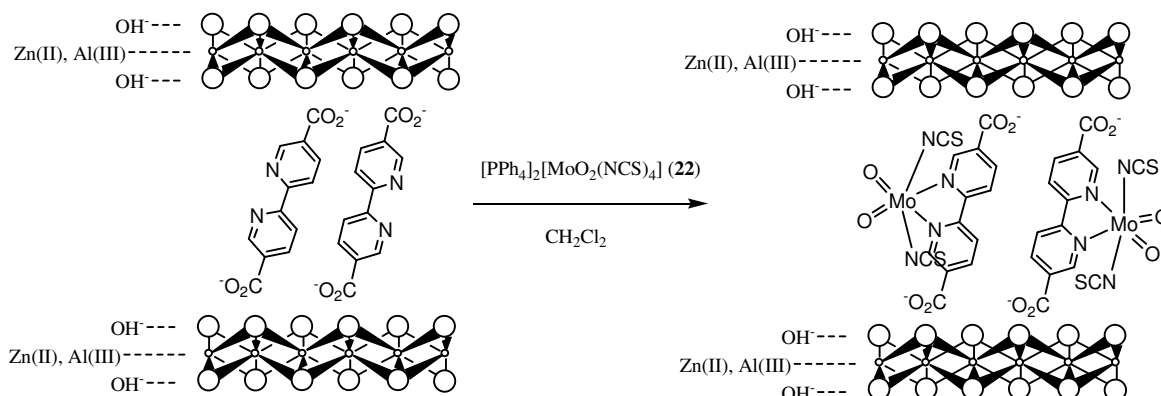


Figura 4.3: Representação do material Zn-Al-BDC/Mo (**26**).

Com o objectivo de tentar perceber que transformações sofrem os catalisadores, e quais as espécies activas presentes nas reacções de catálise, foram efectuadas duas simulações de catálise com o complexo $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$ (**23**), DMSO e TBHP obtendo-se respectivamente os compostos **23-DMSO** e **23-TBHP**.

De forma a testar o efeito dos ligandos axiais tiocianatos na performance catalítica foi ainda sintetizado o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$ (**27**)^[41] por adição de 1 eq. de 4,4'-di-*tert*-Butil-2,2'-bipiridina a uma solução contendo o aducto $\text{MO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ (**28**).

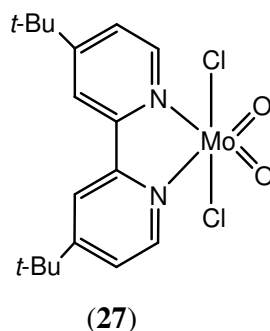


Figura 4.4: Representação do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$ (**27**).

4.3. Caracterização dos Catalisadores

Análise Elementar

Pelos resultados obtidos na análise elementar dos compostos sintetizados, foi possível chegar às respectivas fórmulas moleculares que constam da Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores de análise elementar dos compostos sintetizados.

Compostos	Composição química (wt %) ^a						
	Mo	C	H	N	S	Zn	Al
[PPh ₄] ₂ [MoO ₂ (NCS) ₄] (22)	9,02 <i>9,23</i>	60,01 <i>60,11</i>	4,01 <i>3,88</i>	5,18 <i>5,39</i>	12,52 <i>12,34</i>	---	---
MoO ₂ (NCS) ₂ (di- <i>t</i> Bu-bipy) (23)	18,58 <i>18,72</i>	46,58 <i>46,87</i>	4,92 <i>4,72</i>	10,74 <i>10,93</i>	12,68 <i>12,51</i>	---	---
Mo ₂ O ₅ (NCS) ₄ (di- <i>t</i> Bu-bipy) ₂ (24)	20,60 <i>20,75</i>	49,52 <i>49,35</i>	5,44 <i>5,23</i>	9,01 <i>9,09</i>	7,02 <i>6,93</i>	---	---
[Zn _{3,15} Al ₂ (OH) _{10,3}](C ₁₂ H ₆ N ₂ O ₄)·5,5H ₂ O (25)	---	18,42 <i>18,51</i>	3,60 <i>3,86</i>	3,66 <i>3,60</i>	---	23,90 <i>24,36</i>	6,88 <i>6,93</i>
[Zn _{3,1} Al ₂ (OH) _{10,2}](C ₁₂ H ₆ N ₂ O ₄)(MoO ₂) _{0,2} (NCS) _{0,6} · 2,5H ₂ O (26)	2,38 <i>2,47</i>	19,58 <i>19,46</i>	3,08 <i>2,75</i>	4,53 <i>4,68</i>	2,48 <i>2,47</i>	26,10 <i>26,06</i>	5,84 <i>6,94</i>
MoO ₂ Cl ₂ (di- <i>t</i> Bu-bipy) (27)	20,32 <i>20,53</i>	46,40 <i>46,27</i>	5,33 <i>5,18</i>	5,91 <i>6,00</i>	---	---	---

^a valores teóricos em itálico

Todos os resultados se encontram de acordo com as fórmulas moleculares esperadas, excepto o material Zn-Al-BDC/Mo (**26**) que tem uma razão SCN/Mo de 3 e um valor relativamente baixo de molibdénio intercalado. É possível que mesmo com as lavagens com CH₂Cl₂ quente exista ligando SCN⁻ não coordenado ao molibdénio e que devido a interações electrostáticas com as lamelas do LDH precursor não tenha saído.

Difracção de raios-X de pós

Os difractogramas de raios-X de pós obtidos para os materiais Zn-Al-BDC (**25**) e Zn-Al-BDC/Mo (**26**) são característicos de materiais do tipo LDH (Figura 4.5).

Os difractogramas exibem reflexões bem definidas e simétricas (00 l). No caso do material **25** podemos ver 5 reflexões igualmente espaçadas (00 l) até aos 30° 2 θ e a reflexão basal (003) aparece aos 18,0 Å, como já foi descrito anteriormente^[31]. Estes dados são consistentes com um modelo em que os aniões 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato (BDC) se encontram intercalados com a sua dimensão maior quase perpendicular às lamelas do LDH hospedeiro. Após o tratamento deste material com o anião [MoO₂(NCS)₄]²⁻, as reflexões 00 l encontram-se essencialmente aos mesmos valores de 2 θ mas com menor intensidade e mais largas.

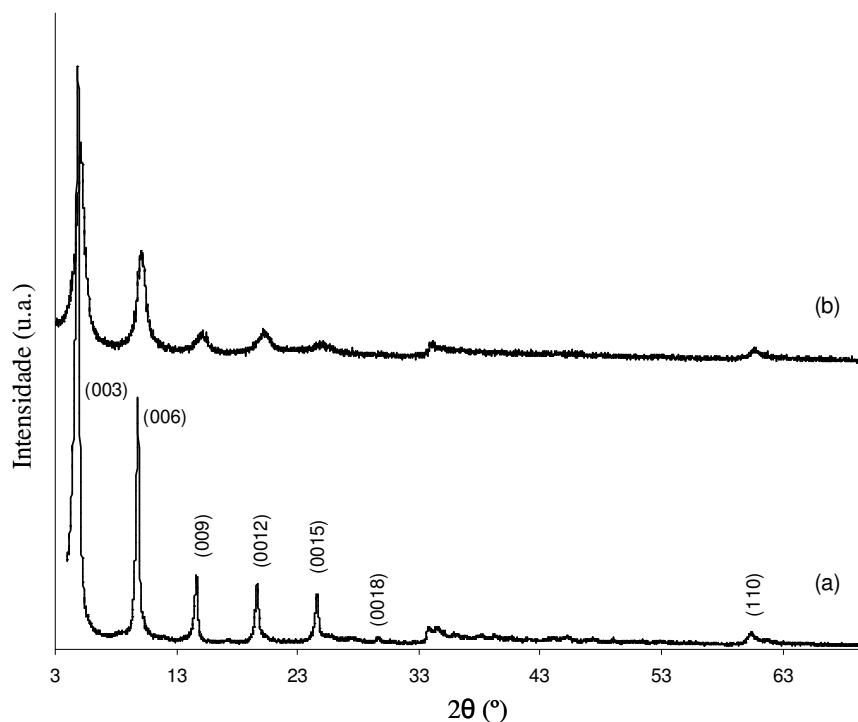


Figura 4.5: Difractogramas de raios-X de pós de (a) Zn-Al-BDC (**25**), e (b) Zn-Al-BDC/Mo (**26**).

Microscopia Eletrônica de Varrimento

Através das imagens obtidas por SEM (Figura 4.6) é possível visualizar que a integridade macroscópica do material precursor Zn-Al-BDC (**25**) se manteve após o tratamento deste com o sal $[\text{PPh}_4]_2[\text{MoO}_2(\text{NCS})_4]$ (**22**) formando o LDH intercalado Zn-Al-BDC/Mo (**26**).

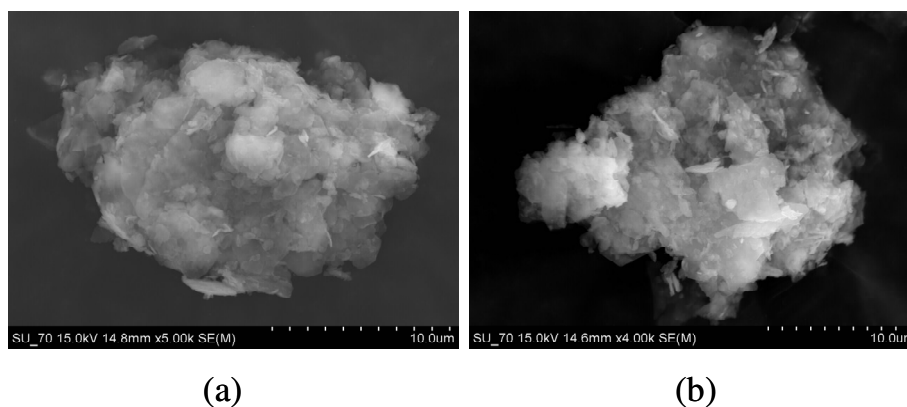


Figura 4.6: Imagens de SEM dos materiais Zn-Al-BDC (a) e Zn-Al-BDC/MoO₂(NCS)₂ (b). A escala em todas as imagens é de 10 μm.

Métodos Espectroscópicos: Infravermelho e Raman

Catalisadores

O espectro de infravermelho do sal $[\text{PPh}_4]_2[\text{MoO}_2(\text{NCS})_4]$ (**22**) contém as bandas correspondentes aos ligandos tiocianato (SCN^-): 2 bandas fortes a 2098 e 2054 cm^{-1} , assim como uma banda fraca a 483 cm^{-1} , sugerindo a existência de um complexo ligado pelo azoto. As vibrações de elongação assimétrica e simétrica do fragmento cis-MoO_2^{2+} aparecem como duas bandas fortes a 883 e 920 cm^{-1} , respectivamente. A banda forte a 1109 cm^{-1} é indicativa da presença de cátions tetrafenilfosfônio.

De forma a obter o complexo neutro, Arzoumanian *et al*^[11], fizeram reagir o complexo **22** com 2,2'-bipiridina e com várias bipiridinas substituídas e apenas com a 4,4'-di-*t*-butil-2,2'-bipiridina (di-*t*Bu-bipy) obtiveram o complexo cis-dioxomolibdênio $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$. Nos outros casos, foram obtidas misturas de duas espécies, um complexo binuclear $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{NCS})_2(\text{L})_2$ e um complexo mononuclear $\text{MoO}(\text{NCS})_4\text{L}$ com apenas um grupo terminal oxo. Na primeira tentativa de sintetizar $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$ (**23**), por reacção do complexo **22** com um equivalente de di-*t*Bu-bipy em CH_2Cl_2 , à temperatura ambiente durante 24 h, foi obtido o complexo binuclear $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})_2$ (**24**). O espectro de infravermelho deste complexo exibe as duas bandas fortes características dos grupos oxo terminais a 934 e 903 cm^{-1} , correspondentes às elongações simétrica e assimétrica respectivamente, e uma banda de intensidade média a 769 cm^{-1} correspondente à ligação Mo–O–Mo. As bandas para os ligandos SCN encontram-se a 2049 e 2004 cm^{-1} e as bandas típicas do ligando di-*t*Bu-bipy a 1413 (forte), 1544 (média) e 1614 (forte).

Diminuindo o tempo de reacção de **22** com a di-*t*Bu-bipy, de 24 h para 4 h 30 min, foi obtido o complexo monomérico desejado $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$ (**23**). O espectro de IV de **23** apresenta uma banda muito forte a 2011 cm^{-1} , atribuída aos ligandos SCN, e as vibrações de elongação simétrica e assimétrica do fragmento cis-MoO_2^{2+} encontram-se a 934 e 903 cm^{-1} respectivamente, o que está de acordo com a literatura^[11].

O catalisador heterogêneo **26**, apresenta um espectro de IV semelhante ao precursor LDH-BDC (**25**). No espectro, para além das bandas típicas do precursor, observa-se uma nova banda a 2085 cm^{-1} característica dos grupos tiocianato, mas deslocada para frequência mais alta (para os sais KSCN e PPh_4SCN o valor é de 2053 e 2050 cm^{-1}) em comparação com **22** e **23**. A presença de uma nova banda a 1108 cm^{-1} pode ser atribuída a alguma contaminação com o ião PPh_4^+ . O espectro de Raman mostra também novas bandas de baixa intensidade a 2092, 2077, 2071 cm^{-1} correspondentes aos grupos SCN e um ombro a 939 cm^{-1} atribuída à vibração $\nu_{\text{sim}}(\text{Mo}=\text{O})$.

Espécies activas do complexo 23 durante a catálise

De forma a tentar perceber que transformações sofre o complexo $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$ (**23**) durante a catálise, foram efectuados estudos para tentar caracterizar as espécies presentes nestas reacções. Assim, procedeu-se a ensaios de simulação que consistiram na reacção do catalisador **23** com DMSO ou com TBHP na ausência de substratos, obtendo-se respectivamente os compostos **23-DMSO** e **23-TBHP**.

O espectro de IV da solução resultante da síntese do composto **23-DMSO** apresenta uma banda de absorção de intensidade média característica dos ligandos tiocianato (2065 cm^{-1}), duas bandas de fraca intensidade do fragmento cis-MoO_2^{2+} (932 e 902 cm^{-1}) e uma banda fraca correspondente ao grupo μ -oxo molibdénio (770 cm^{-1}). O desvio da banda $\nu(\text{SCN})$ para frequência mais alta que o precursor **23** (2011 cm^{-1}) e a semelhança dos valores de todas as bandas com as do dímero μ -oxo $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})_2$ (**24**) (769 , 903 , 934 e 2049 cm^{-1}) levam à conclusão de provavelmente ocorrer dimerização do monómero **23** sob as condições de catálise usadas na oxidação do BzOH.

O composto **23-TBHP** forma-se como um sólido amarelo nas condições de simulação de catálise. Após a filtração e lavagem com pentano, o **23-TBHP** foi seco à temperatura ambiente. O espectro de IV deste sólido é muito diferente do precursor **23**, o que indica a presença do complexo oxobisperóxido $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$. Assim, apesar das bandas de forte intensidade características de ligandos coordenados di-*t*Bu-bipy estarem presentes (1412 e 1617 cm^{-1}), não são observadas as bandas devidas aos ligandos tiocianato no intervalo $2000\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$. Observam-se novas bandas a 942 [s, $\nu(\text{Mo}=\text{O})$], 875 (sh), 862 [s, $\nu(\text{O}-\text{O})$], 658 , 589 e 530 (m, $\nu[\text{Mo}-\text{O}(\text{O}_2)]$) todas características de complexos do tipo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}_n$ contendo dois ligandos monodentados ou um ligando bidentado (L)^[42, 43]. É de realçar que este peroxo complexo de molibdénio apresenta numero de coordenação 7, contrariamente ao precursor que é hexa coordenado.

4.4. Estudos de catálise

4.4.1 Oxidação de álcoois na fase líquida

Desempenho catalítico de 22-24 e 26 usando DMSO como oxidante

O desempenho catalítico dos complexos **22-24** (usando $0,01\text{ mmol}$ de Mo) e o LDH funcionalizado **26** (usando $0,005\text{ mmol}$ Mo), foi investigado na oxidação de ciclo-hexanol ($9,3\text{ mmol}$ Cy6OH) e álcool benzílico ($9,6\text{ mmol}$ BzOH), usando $0,7\text{ mmol}$ de dimetilsulfóxido como

oxidante, a 80 °C, sem adição de solvente. Nestas condições, as reacções de Cy6OH e BzOH deram origem, respectivamente, à formação de ciclo-hexanona e benzaldeído como únicos produtos, sem oxidação consecutiva a ácido. Experiências de controlo mostraram que na ausência do catalisador de molibdénio, nenhum dos substratos se mostra reactivo (Tabela 4.2, entradas 1 e 4). Quando não há adição de oxidante, as reacções de Cy6OH e BzOH na presença dos catalisadores **22-24** e **26** é muito lenta: às 24h, Turnover Number (TON) $\leq 7 \text{ mol}_{\text{Sub}} \text{ mol}_{\text{CM}}^{-1}$, rendimento de produto obtido $\leq 7\%$ (Tabela 4.2, entradas 2, 7, 13 e Tabela 4.3 entrada 1 para o BzOH; assim como Tabela 4.2 entradas 5, 10, 15 e Tabela 4.3 entrada 3 para Cy6OH).

A reacção do Cy6OH com DMSO na presença de **22-24** é muito lenta e os resultados são semelhantes aos obtidos na ausência de DMSO (Tabela 4.2, entradas 5/6, 10/11 e 15/16). Os três complexos são muito mais activos na oxidação do BzOH apresentando resultados similares: valor TON de 10-14 $\text{mol}_{\text{BzOH}} \text{ mol}_{\text{CM}}^{-1}$ às 3 h e 44-46 $\text{mol}_{\text{BzOH}} \text{ mol}_{\text{CM}}^{-1}$ às 24 h, obtendo rendimentos em benzaldeído de 14-19% e 63-66% respectivamente (Tabela 4.2, entradas 3, 8 e 14).

É de realçar que, quando a velocidade de reacção é superior, na presença de um oxidante em relação à velocidade na sua ausência (Tabela 4.2, entradas 7/8), é indicativo de que a conversão do BzOH em benzaldeído é uma reacção de deshidrogenação oxidativa (DO). Em contraste com o publicado para a oxidação de Ph_3P com DMSO na presença de **22** e **23**^[12], em que o complexo **23** era mais activo do que o **22**, para o substrato BzOH, ambos os complexos apresentaram resultados semelhantes. Possivelmente, para estes complexos, o mecanismo de deshidrogenação oxidativa (DO) de álcoois é diferente do mecanismo de transferência de oxigénio para o Ph_3P com DMSO.

Para o sistema BzOH/DMSO/**23**, aumentando a quantidade de DMSO de uma razão substrato/DMSO de 13,5 para 1 leva a um aumento do valor de TON para o triplo e o único produto é benzaldeído (Tabela 4.2, entradas 8/9); quando o substrato é CyOH, não é observado nenhum aumento na velocidade de reacção (Tabela 4.2, entradas 11/12). Estes resultados estão de acordo com observações anteriores sobre a dificuldade em oxidar álcoois alifáticos como o CyOH relativamente a álcoois benzílicos como o BzOH^[12].

Os resultados obtidos para os sistemas BzOH/DMSO/**22-24** contrastam com os resultados publicados para o $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$, levados a cabo com borbulhar continuo de oxigénio em DMSO sob refluxo, onde não foi detectada nenhuma reacção de BzOH a benzaldeído^[20]. Por outro lado o $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ (acac= acetil acetonato) é capaz de catalisar a oxidação selectiva de BzOH a benzaldeído (a 100 °C) usando DMSO como solvente e oxidante^[17].

Tabela 4.2: Oxidação na fase líquida de ciclo-hexanol (Cy6OH) e álcool benzílico (BzOH), na presença dos catalisadores **22-24**.

	Sub./Ox./CM. ^a	Sub:Ox:CM ^a (rácio molar)	Temp ^b (°C)	TON ^c	η ^d (%)	Select. ^e (%)
1	BzOH/DMSO/---	9,6 : 0,7 : ---	80	---	0 / 0	0 / 0
2	BzOH/---/ 22	9,6 : --- : 0,01	80	2 / 5	3 / 7	100 / 100
3	BzOH/DMSO/ 22	9,6 : 0,7 : 0,01	80	14 / 44	19 / 63	100 / 100
4	Cy6OH/DMSO/---	9,3 : 0,7 : ---	80	---	0 / 0	0 / 0
5	Cy6OH/---/ 22	9,3 : --- : 0,01	80	3 / 3	4 / 4	100 / 100
6	Cy6OH/DMSO/ 22	9,3 : 0,7 : 0,01	80	3 / 5	4 / 7	100 / 100
7	BzOH/---/ 23	9,6 : --- : 0,01	80	1 / 2	1 / 3	100 / 100
8	BzOH/DMSO/ 23	9,6 : 0,7 : 0,01	80	13 / 46	17 / 66	100 / 100
9	BzOH/DMSO/ 23	9,6 : 9,6 : 0,01	80	-- / 132	-- / 14	0 / 100
10	Cy6OH/---/ 23	9,3 : --- : 0,01	80	3 / 3	4 / 4	100 / 100
11	Cy6OH/DMSO/ 23	9,3 : 0,7 : 0,01	80	3 / 4	4 / 5	100 / 100
12	Cy6OH/DMSO/ 23	9,3 : 9,3 : 0,01	80	3 / 5	4 / 6	100 / 100
13	BzOH/---/ 24	9,6 : --- : 0,01	80	1 / 1	1 / 2	100 / 100
14	BzOH/DMSO/ 24	9,6 : 0,7 : 0,01	80	10 / 45	14 / 65	100 / 100
15	Cy6OH/---/ 24	9,3 : --- : 0,01	80	3 / 3	4 / 4	100 / 100
16	Cy6OH/DMSO/ 24	9,3 : 0,7 : 0,01	80	3 / 3	4 / 3	100 / 100

^a Sub. = substrato; Ox. = oxidante; CM. = complexo de molibdénio, ^b temperatura de reacção, ^c Turnover number calculado para as 3 h e 24 h de reacção ($\text{mol}_{\text{Sub}} \text{mol}_{\text{CM}}^{-1}$), ^d Rendimento do produto contendo o grupo carbonilo (benzaldeído do BzOH; ciclo-hexanona do Cy6OH) para as 3 h e as 24 h de reacção, calculado como: (moles do produto carbonilo / moles de oxidante) \times 100, ^e Selectividade para o produto contendo grupo carbonilo às 3 e às 24 h de reacção.

De forma a testar se oxigénio molecular pode desempenhar um papel na oxidação de BzOH na presença de DMSO e **23**, o micro-reactor contendo a mistura BzOH/DMSO/**23** (9,6 : 9,6 : 0,01) foi purgado com azoto antes deste ser aquecido à temperatura de reacção de 80 °C. A conversão ao fim de 24 h foi de 11% comparativamente aos 14% obtidos quando a reacção foi efectuada com ar atmosférico, mas de resto nas mesmas condições, o que sugere um papel de baixa importância do

oxigénio molecular na DO de BzOH com estes complexos. Na literatura está descrito que o álcool benzílico não era oxidado por complexos da família $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{DMSO}$, DMF ou THF), sob ar ou oxigénio a borbulhar na presença de vários solventes como acetonitrilo ou DMSO ^[20].

No caso do material híbrido Zn-Al-BDC/Mo (**26**), resultados apresentados na Tabela 4.3, a oxidação do Cy6OH é bastante lenta, enquanto a do BzOH é comparativamente rápida, originando benzaldeído como único produto da reacção. Na ausência de DMSO , o valor de TON às 24 h é consideravelmente mais baixo, comprovando a natureza oxidativa da reacção de deshidrogenação (Tabela 4.3 entradas 1 e 2). Estes resultados são semelhantes aos observados para os complexos não intercalados **22-24**, apesar de a catálise ser mais lenta no caso do material **26** (Tabela 4.2 entradas 3, 8 e 14 comparativamente à Tabela 4.3 entrada 2), o que em parte pode ser explicado pelo facto de o número de moles do complexo no LDH ser cerca de 50 % inferior ao número de moles nos complexos livres. Por outro lado, é possível que no interior do LDH catalisador (**26**) ocorram limitações internas de difusão que afectem o valor final da velocidade de reacção e/ou ainda a natureza das espécies de molibdénio intercaladas podem ser diferentes da natureza das espécies não intercaladas.

Como já foi referido na discussão dos métodos espectroscópicos, de forma a obter uma ideia sobre a natureza das espécies activas, foi levada a cabo a reacção do catalisador $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$ (**23**) com DMSO , nas mesmas condições da entrada 8 da Tabela 4.1 (durante 6 h) mas sem a presença de substrato, obtendo-se o intermediário **23-DMSO**. É de realçar, que as condições usadas nas reacções de oxidação com DMSO como oxidante, promovem a dimerização do catalisador **22** (monómero) formando o catalisador binuclear **24**.

Tabela 4.3: Oxidação na fase líquida de ciclo-hexanol (Cy6OH) e álcool benzílico (BzOH), na presença do catalisador **26**.

	Sub./Ox./CM. ^a	Sub:Ox:CM ^a (rácio molar)	Temp ^b (°C)	TON ^c	η ^d (%)	Select. ^e (%)
1	BzOH/-/26	9,6 : --- : 0,005	80	2 / 2	1 / 1	100 / 100
2	BzOH/DMSO/26	9,6 : 0,7 : 0,005	80	0 / 19	0 / 14	0 / 100
3	Cy6OH/-/26	9,3 : --- : 0,005	80	6 / 7	4 / 5	100 / 100
4	Cy6OH/DMSO/26	9,3 : 0,7 : 0,005	80	6 / 6	4 / 4	100 / 100

^a Sub. = substrato; Ox. = oxidante; CM. = complexo de molibdénio, ^b temperatura de reacção, ^c Turnover number calculado para as 3 h e 24 h de reacção ($\text{mol}_{\text{Sub}} \text{mol}_{\text{CM}}^{-1}$) baseado no número de moles de Mo medidos por ICP-AES, ^d Rendimento do produto contendo o grupo carbonilo (benzaldeído do BzOH; ciclo-hexanona do Cy6OH) para as 3 h e as 24 h de reacção, calculado como: (moles do produto carbonilo / moles de oxidante) $\times 100$, ^e Selectividade para o produto contendo grupo carbonilo às 3 e às 24 h de reacção

Influência do tipo de oxidante no desempenho catalítico do complexo $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$ (23)

Na literatura, as propriedades catalíticas de **22** e **23** já foram investigadas para o DMSO como a espécie dadora de oxigénio cataliticamente activada, mas não foram publicados testes com outros oxidantes. A influência do tipo de oxidante (PhIO, TBHP, H_2O_2) foi investigada na oxidação do BzOH na presença de **23**. O PhIO oxida o BzOH a benzaldeído em reacções não catalíticas. Por exemplo, Paraskevopoulou et al. publicaram uma conversão de 19% de BzOH para a reacção de quantidades equimolares de BzOH e PhIO em CH_2Cl_2 à temperatura ambiente ao fim de 24 h^[44]. Concordante com estes dados, com uma razão molar BzOH:PhIO de aproximadamente 8,3, ocorreu oxidação significativa de BzOH a 80 °C e na ausência de catalisador, obtendo-se benzaldeído como único produto ($\eta = 78\%$, baseado no PhIO) às 24 h (Tabela 4.4 entrada 1). O iodobenzeno é detectado como produto secundário da decomposição do PhIO. Na presença do catalisador **23** o rendimento é semelhante (Tabela 4.4 entrada 2), e forma-se como sub-produto éter dibenzílico (selectividade de 25%) provavelmente devido á reacção do álcool benzílico com alguns centros ácidos^[44]. Neste caso a acidez do centro metálico Mo^{VI} deste complexo pode ser o responsável por esta reacção secundária. Diminuindo a temperatura de reacção dos 80 °C para 55 °C, obtém-se como único produto benzaldeído com rendimentos semelhantes na presença ou não do complexo $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$ (**23**) (Tabela 4.4 entradas 3 e 4).

Quando é usado H_2O_2 (30% aquoso) como oxidante, não ocorre reacção na presença do complexo **23**. Baseado nestes resultados, o PhIO e o H_2O_2 não são oxidantes atractivos em reacções de Deshidrogrenação Oxidativa (DO) na presença de $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$ (**23**) como catalisador.

Tal como o encontrado para o PhIO, o TBHP em decano (5,5 M) oxidiza o BzOH a benzaldeído numa reacção não catalítica (Tabela 4.4 entrada 5). Com uma razão molar BzOH:TBHP de 9,6:0,7, a oxidação decorre selectivamente a 55 °C dando origem a benzaldeído com um rendimento de 32 % (baseado no TBHP) após 24 h. Em contraste com os resultados com PhIO, a reacção é mais rápida na presença do complexo **23** (Tabela 4.4 entradas 5 e 6) originando às 3 h como único produto benzaldeído ($\eta = 29\%$, baseado em TBHP). O rendimento atinge os 78% após 24 h, ponto a que todo o oxidante foi consumido e se encontra como produto secundário o éter benzil-*tert*-butil.

As experiências de controlo efectuadas para todos os catalisadores na ausência de substrato, após 24 h a 55 °C, mostram que não há decomposição significativa de TBHP (verificada por titulação iodométrica) após 24 h. Quando a reacção é levada a cabo na presença de quantidades equimolares de substrato e 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol, usado como sequestrante de radicais, não

é observada diminuição da velocidade de reacção, o que sugere que o mecanismo reaccional não envolve radicais livres. A activação do TBHP pode ocorrer através da sua ligação ao composto de molibdénio, seguido da perda de um protão do BzOH com formação de benzaldeído, *tert*-butanol e água.

Tabela 4.4: Oxidação na fase líquida de álcool benzílico (BzOH), na presença do catalisador **23** usando PhIO ou TBHP como oxidantes.

	Sub./Ox./CM. ^a	Sub:Ox:CM ^a (rácio molar)	Temp ^b (°C)	TON ^c	η ^d (%)	Select. ^e (%)
1	BzOH/PhIO/-	2,5 : 0,3 : ---	80	---	60 / 78	100 / 100
2	BzOH/PhIO/ 23	2,5 : 0,3 : 0,02	80	10 / 15	68 / 74	100 / 75
3	BzOH/PhIO/-	2,5 : 0,3 : ---	55	---	-- / 58	0 / 100
4	BzOH/PhIO/ 23	2,5 : 0,3 : 0,02	55	---	-- / 55	0 / 100
5	BzOH/TBHP/-	9,6 : 0,7 : ---	55	---	20 / 32	100 / 100
6	BzOH/TBHP/ 23	9,6 : 0,7 : 0,01	55	20 / 70	29 / 78	100 / 78

^a Sub. = substrato; Ox. = oxidante; CM. = complexo de molibdénio, ^b temperatura de reacção, ^c Turnover number calculado para as 3 h e 24 h de reacção ($\text{mol}_{\text{Sub}} \text{mol}_{\text{CM}}^{-1}$), ^d Rendimento de benzaldeído para as 3 h e as 24 h de reacção, calculado como: (moles do produto carbonilo / moles de oxidante) $\times 100$, ^e Selectividade para o produto contendo grupo carbonilo às 3 e às 24 h de reacção.

Em comparação com a reacção usando DMSO como oxidante, a 80 °C (mesma razão molar BzOH:oxidante:**23**), quando se usa TBHP obtêm-se valores mais elevados de TON e de rendimento em aldeído (Tabela 4.2 entrada 8 e Tabela 4.4 entrada 6), mas a selectividade acima das 3 h de reacção diminui.

Estudo da actividade do complexo $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$ (**23**) na presença de líquidos iónicos à temperatura ambiente (RTILs)

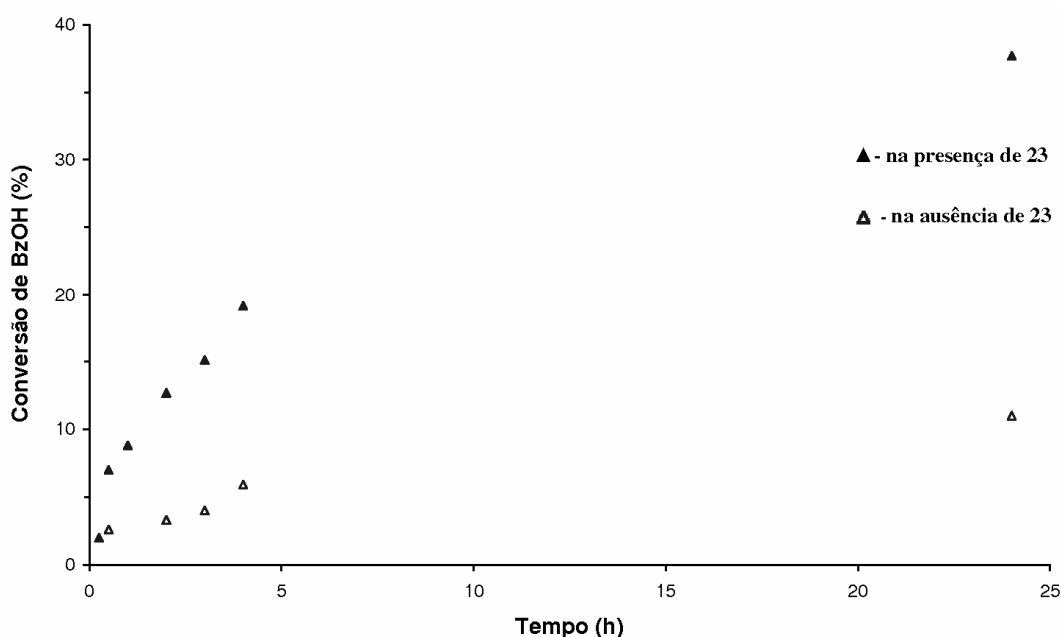
Quando o líquido iónico [BMPy]BF₄ foi usado como solvente, para o sistema BzOH/TBHP/**23** (9,6 : 0,7 : 0,01) a 55 °C, o valor de TON às 24 h foi de 70 $\text{mol}_{\text{BzOH}} \text{mol}_{\text{CM}}^{-1}$, que é o mesmo valor encontrado sem este solvente (Tabela 4.5 entradas 2 e 4). Apesar de se manter a formação como produto secundário de éter benzil-*tert*-butílico o rendimento em benzaldeído às 24 h de 90% mostra uma melhor selectividade para o produto carbonilo (78% sem solvente adicional).

Tabela 4.5: Oxidação na fase líquida de álcool benzílico (BzOH), na presença do catalisador **23** com e sem [BMPy]BF₄ como solvente.

	Sub./Ox./CM. ^a	Sub:Ox:CM ^a (rácio molar)	Temp ^b (°C)	TON ^c	η ^d (%)	Select. ^e (%)
1	BzOH/TBHP/--	9,6 : 0,7 : ---	55	---	20 / 32	100 / 100
2	BzOH/TBHP/ 23	9,6 : 0,7 : 0,01	55	20 / 70	29 / 78	100 / 78
3	BzOH/TBHP/-- ^f	9,6 : 0,7 : ---	55	---	0 / 52	0 / 79
4	BzOH/TBHP/ 23 ^f	9,6 : 0,7 : 0,01	55	9 / 70	13 / 90	100 / 89

^a Sub. = substrato; Ox. = oxidante; CM. = complexo de molibdênio, ^b temperatura de reação, ^c Turnover number calculado para as 3 h e 24 h de reação ($\text{mol}_{\text{Sub}} \text{mol}_{\text{CM}}^{-1}$), ^d Rendimento de benzaldeído para as 3 h e as 24 h de reação, calculado como: (moles do produto carbonilo / moles de oxidante) \times 100, ^e Selectividade para o produto contendo grupo carbonilo às 3 e às 24 h de reação, ^f foi usado 100 μL [BMPy]BF₄ como solvente.

Sem um catalisador, o sistema reaccional BzOH/TBHP/[BMPy]BF₄ origina valores consideravelmente mais baixos quer de TON quer de rendimento em benzaldeído às 24 h, com formação de benzoato de benzilo como único produto secundário (21% selectividade) (Tabela 4.5 entrada 3). Quando se usa TBHP em excesso relativamente ao substrato (BzOH:TBHP:**23** rácio molar = 1,8 : 2,7 : 0,018), obtém-se às 24 h uma conversão de 38% e 70% de selectividade para o benzaldeído, com três produtos secundários: éter benzil-*tert*-butílico (10%), éter dibenzílico (13%) e benzoato de benzilo (7%). Em condições semelhantes, o sistema BzOH/TBHP/[BMPy]BF₄ sem catalisador é mais lento que na presença de **23**; atingindo às 24 h uma conversão de 11% com selectividades de 65% para o benzaldeído e 35% para o benzoato de benzilo (Figura 4.7).

**Figura 4.7:** Perfil cinético da reação de BzOH com TBHP, usando [BMPy]BF₄ como solvente, a 55 °C, sem catalisador (△) e na presença de **23** (▲).

4.4.2 Oxidação do ciclo-octeno na fase líquida

Desempenho catalítico de **22-24** e **26** usando TBHP como oxidante

A actividade catalítica dos compostos **22-24** e **26** também foi estudada na oxidação do ciclo-octeno (Cy8), usando TBHP (5,5 M em decano) como oxidante, a 55 °C, sem solvente adicional; para os complexos de molibdénio **22-24** o rácio molar foi de Cy8:TBHP:CM = 1,8 : 2,7 : 0,018 e no caso do LDH **26** foi Cy8:TBHP:Mo = 1,8 : 2,7 : 0,036. Nestas condições, o $[\text{PPh}_4]_2[\text{MoO}_2(\text{NCS})_4]$ (**22**) é pouco solúvel (apresenta-se como um sólido amarelo em suspensão), o $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}i\text{Bu-bipy})$ (**23**) é completamente solúvel (solução amarela) e o $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{NCS})_2(\text{di-}i\text{Bu-bipy})_2$ (**24**) é parcialmente solúvel (mistura amarela).

Sem catalisador não ocorre reacção e na presença dos complexos **22-24** a conversão de olefina às 6 h é de 25-52% e às 24 h de 31-64% (Tabela 4.6 entradas 1, 3 e 5).

Tabela 4.6: Oxidação na fase líquida do *cis*-ciclo-octeno na presença dos complexos **22-24** e do LDH Zn-Al-BDC/Mo (**26**).

	Catalisador/ensaio ^a	TOF ^b (mol mol _{CM} ⁻¹ h ⁻¹)	Conv. ^c (%)	Select. ^d (%)
1	22 / 1º	46	25 / 31	8 / 3
2	22 / 2º	<1	20 / 32	65 / 13
3	23 / 1º	81	45 / 50	100 / 80
4	23 / 2º	101	41 / 59	63 / 59
5	24 / 1º	76	52 / 64	94 / 94
6	24 / 2º	91	38 / 56	85 / 85
7	26 / 1º	25	38 / 63	100 / 100
8	26 / 2º	8	19 / 40	100 / 100
9	27 / 1º	112	79 / 90	100 / 100
10	27 / 2º	28	50 / 77	100 / 100

^a Condições reaccionais: 1,8 mmol ciclo-octeno, 2,7 mmol TBHP, 18 µmol **22-24**, 36 µmol Mo em **26** medidos por ICP-AES, ^b Turnover frequency calculado aos 15 min de reacção, ^c Conversão de ciclo-octeno calculado às 6 h e às 24 h de reacção. ^d Selectividade do epóxido às 6 h e às 24 h de reacção.

São observadas velocidades de reacção superiores para os complexos neutros com os ligandos de bipyridina, **23** e **24**, do que para o complexo iónico e menos solúvel **22**. Os dois complexos neutros, **23** e **24**, apresentam como único produto de reacção o epoxiciclo-octano até *ca.* 45% e 25% de conversão respectivamente, depois a selectividade para o epóxido decresce para 80% e 94% a *ca.* 50% de conversão. No caso do composto **22**, a selectividade para o epóxido diminui drasticamente de 99% aos 11% de conversão para 3% aos 31% de conversão. Os produtos secundários incluem o 1,2-ciclo-octanediol e o 1-(*tert*-butilperoxi)-2-ciclo-octeno.

A estabilidade dos catalisadores foi investigada através da adição de mais oxidante e substrato, às 24 h de reacção (nas mesmas quantidades adicionadas inicialmente) e monitorizando a reacção durante mais 24 h (2º ensaio). No caso dos complexos **23** e **24**, o valor inicial de TOF aumenta no 2º ensaio mas a selectividade para o epóxido diminui (especialmente para **22**), como se pode ver na Tabela 4.6 entradas 3/4 e 5/6. Os perfis cinéticos após 30 minutos de reacção são praticamente coincidentes para **23**, enquanto no caso do catalisador **24** a reacção é mais lenta, como se pode ver na Figura 4.8.

No caso do complexo $[\text{PPh}_4]_2[\text{MoO}_2(\text{NCS})_4]$ (**22**), o valor de TOF diminui significativamente do 1º para o 2º ensaio, mas após cerca de 6 h é atingido o mesmo valor de conversão de olefina em ambos os ensaios (Figura 4.5). A selectividade para o epóxido aumenta no 2º ensaio, em contraste com o observado para **23** e **24** (Tabela 4.6 entradas 1/2, 3/4 e 5/6).

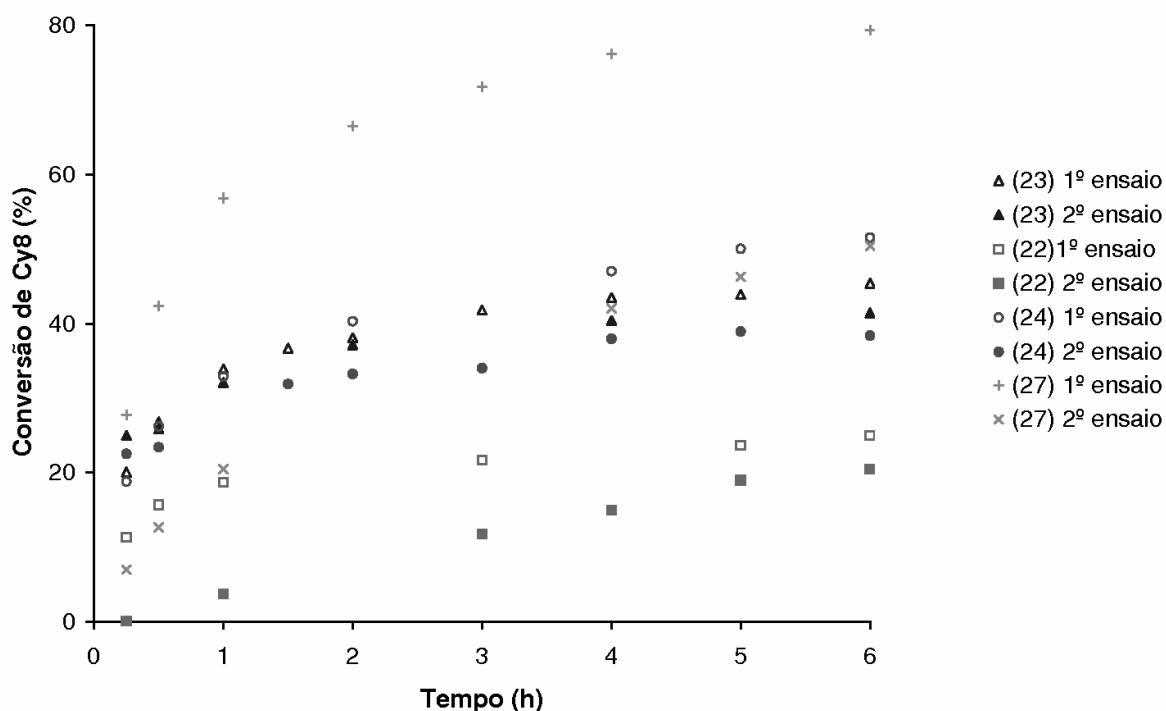


Figura 4.8: Perfis cinéticos da oxidação de ciclo-octeno (Cy8) com TBHP sem solvente adicional, a 55 °C, na presença de **22** (□), **23** (Δ), **24** (○) no 1º ensaio (símbolos brancos) e no segundo (símbolos pretos), assim como na presença do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$ (**27**), 1º ensaio (+) e 2º ensaio (x).

De forma a testar o efeito dos ligandos axiais tiocianatos no desempenho catalítico, foram efectuados ensaios usando o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{di-}i\text{Bu-bipy})$ (**27**), sob as mesmas condições dos complexos **22-24**. A actividade catalítica do composto **27** é superior à observada para **23**, originando 90% de conversão às 24 h e uma selectividade de 100% para o epóxido (Tabela 4.6 entradas 3 e 9). Ao contrário do complexo **23** a selectividade para o epóxido no 2º ensaio não diminui, mas a reacção é muito mais lenta que no 1º ensaio, o que contrasta com o observado para **23** (Tabela 4.6 entradas 3/4 e 9/10, Figura 4.8). Estudos prévios com complexos do tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}$ (L = bipyridina e bipyridina substituída) indicaram que nem as ligações $\text{Mo}-\text{Cl}$ nem as ligações $\text{Mo}-\text{N}$ são rompidas durante a epoxidação catalítica de olefinas usando TBHP em decano como oxidante^[45, 46]. As evidências experimentais e teóricas mostram que os complexos entram em equilíbrio com o TBHP em excesso originando η^1 -alquilperóxidos de Mo(VI) heptacoordenados. Foram feitas várias tentativas para isolar estas espécies mas sem sucesso, recuperando-se sempre o composto inicial^[45, 46]. Para o complexo **27**, o facto de a selectividade para o epóxido ser sempre de 100% para ambos os ensaios é consistente com o facto do complexo ser estável nas condições reaccionais. A perda de actividade entre o primeiro e o segundo ensaios deve-se provavelmente à acumulação de álcool *tert*-butílico (um produto secundário) na mistura reaccional, que vai competir com o TBHP na coordenação com o centro metálico^[47, 48].

No seguimento destes dados é expectável o resultado obtido na simulação de catálise efectuada para o complexo **23** com TBHP. Tal como foi discutido anteriormente o espectro de IV do sólido obtido **23-TBHP** indica a presença do complexo heptacoordenado, $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{di-}i\text{Bu-bipy})$. Estes peroxocomplexos de molibdénio são catalisadores activos na epoxidação de olefinas com TBHP, especialmente quando L é um ligando bidentado de azoto como por exemplo o pirazolilpiridina substituído^[42, 49, 50]. Estudos mecanísticos indicam que o agente oxidante coordena ao centro de Mo(VI) , sofrendo uma transferência de protão para um dos ligandos peroxo e é activado para a transferência de oxigénio pela coordenação- η^2 ^[51]. Um ensaio catalítico levado a cabo com o sólido **23-TBHP** sob condições equivalentes às usadas para o complexo **23** (ver legenda da Tabela 4.6) revela uma performance semelhante na epoxidação de Cy8. Assim, após 6 h, é atingida uma conversão de 45 %, que é a mesma obtida com o complexo **23** no 1º ensaio. A selectividade decresce ligeiramente de 100% no início da reacção, para 93% ao fim das 6 h.

O material suportado Zn-Al-BDC/Mo (**26**) é muito selectivo na epoxidação de Cy8, dando como único produto o 1,2-epoxiciclo-octano até 63% de conversão às 24 h, assemelhando-se mais aos complexos **23** e **24** que ao **22** (Tabela 4.4 entradas 1, 3, 5 e 7). O valor de TOF inicial é inferior do que para **22-24**, possivelmente porque a natureza das espécies metálicas em solução ou suportadas ser diferente e/ou devido a limitações na difusão interna do LDH que são consideráveis, tal como foi sugerido na DO de álcoois. O espectro de IV do sólido recuperado após a catálise

apresenta a banda devida à $\nu_{\text{sym}}(\text{Mo}=\text{O})$, mas as bandas dos grupos tiocianatos desaparecem, tal como o observado para o complexo $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$ (**23**).

A estabilidade do material híbrido **26** foi investigada procedendo a dois ensaios consecutivos, tendo sido recuperado por centrifugação o sólido no fim do 1º ensaio, lavado várias vezes com *n*-hexano e seco à temperatura ambiente antes do 2º ensaio. A velocidade de reacção baixa no 2º ensaio, sendo o valor de TOF aproximadamente um terço do observado no 1º ensaio. Análises de ICP-AES do material recolhido após as catálises mostram que praticamente não ocorre lixiviação de Mo (de 2,38% passa a 2,30 % após as catálises). Foi efectuado um teste de lixiviação por filtração do catalisador à temperatura de reacção, após 30 min e deixando a reacção prosseguir por mais 4 h 30 min; neste intervalo de tempo a conversão de olefina aumentou na ordem dos 0,2 em relação ao obtido quando a reacção não sofria perturbações, sugerindo que a reacção catalítica é, na sua natureza, sobretudo heterogénea. A perda de actividade do 1º para o 2º ensaio pode dever-se à transformação das espécies suportadas em espécies menos activas.

Estudo da actividade dos complexos 22-24 na presença de líquidos iónicos à temperatura ambiente (RTILs) na oxidação de ciclo-octeno

O efeito do uso dos líquidos iónicos $[\text{BMPy}]\text{PF}_6$ e $[\text{BMPy}]\text{BF}_4$ na epoxidação do Cy8 a 55 °C foi investigado para o complexo $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$ (**23**) usando TBHP como oxidante. A aparente pouca solubilidade de **23** em $[\text{BMPy}]\text{PF}_6$ nas condições reaccionais de catálise resultou na obtenção de uma mistura sólida-líquida. Para o $[\text{BMPy}]\text{BF}_4$, a mistura bifásica líquida-líquida foi obtida com a camada superior constituída por olefina de decano, e a camada inferior composta pelo líquido iónico, decano, TBHP e **23**. Apesar de os valores iniciais de TOF serem iguais para os dois RTILs, após 30 min a conversão de olefina e a selectividade para o epóxido eram muito superiores para o $[\text{BMPy}]\text{BF}_4$, com valores de 74% e 83% respectivamente às 24 h (Tabela 4.7 entradas 3 e 4). Estes resultados são melhores do que os obtidos sem solvente, onde foi atingida uma conversão de apenas 50% às 24 h (Tabela 4.6 entrada 3, comparar Figura 4.8 com Figura 4.9). O líquido iónico $[\text{BMPy}]\text{BF}_4$ também teve um efeito claro no melhoramento do desempenho catalítico dos complexos $[\text{PPh}_4]_2[\text{MoO}_2(\text{NCS})_4]$ (**22**) e $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})_2$ (**24**), principalmente para tempos de reacção superiores a 1 h (comparar Figura 4.8 com Figura 4.9). Com o complexo **22** a selectividade para o epóxido usando o líquido iónico foi muito superior do que sem solvente (Tabela 4.6 entrada 1 e Tabela 4.7 entrada 1).

Tabela 4.7: Oxidação na fase líquida do *cis*-ciclo-octeno na presença dos complexos **22-24** e dos líquidos iônicos [BMPy]BF₄ e [BMPy]PF₆.

	Catalisador/ RTIL/ensaio ^a	TOF ^b (mol mol _{CM} ⁻¹ h ⁻¹)	Conv. ^c (%)	Select. ^d (%)
1	22 / [BMPy]BF ₄ / 1º	97	60 / 67	65 / 54
2	22 / [BMPy]BF ₄ / 2º	50	57 / 74	92 / 92
3	23 / [BMPy]PF ₆	52	16 / 22	51 / 50
4	23 / [BMPy]BF ₄ / 1º	57	57 / 74	87 / 83
5	23 / [BMPy]BF ₄ / 2º	56	55 / 78	95 / 88
6	24 / [BMPy]BF ₄ / 1º	62	70 / 85	94 / 93
7	24 / [BMPy]BF ₄ / 2º	31	68 / 86	96 / 94

^a Condições reacionais: 1,8 mmol ciclo-octeno, 2,7 mmol TBHP, 18 µmol **22-24**, 36 µmol Mo em **26** medidos por ICP-AES, [BMPy]BF₄ (100 µL), [BMPy]PF₆ (100 mg), ^b Turnover frequency calculado aos 15 min de reacção, ^c Conversão de ciclo-octeno calculado às 6 h e às 24 h de reacção. ^d Selectividade do epóxido às 6 h e às 24 h de reacção.

Os sistemas catalíticos contendo [BMPy]BF₄ foram reciclados ao fim das primeiras 24 h (1º ensaio) por extracção de Cy8 e produtos reacionais com *n*-hexano (3 x 1 mL), que é imiscível com a fase iónica. Análises por cromatografia gasosa (CG) confirmaram a ausência de Cy8 e produtos reacionais na fase iónica. Para cada sistema, os perfis cinéticos para os dois ensaios consecutivos são praticamente coincidentes para tempos de reacção maiores que 1 h (Figura 4.9). Comparando os resultados para os dois ensaios às 6 e 24 h (Tabela 4.7 entradas 1/2, 4/5 e 6/7), a selectividade para o epóxido ou se mantém inalterada (para **24**) ou aumenta ligeiramente (para **23**) ou aumenta significativamente (para **22**). O ligeiro aumento na selectividade observada para **23** no 2º ensaio está em completo contraste com a significativa diminuição observada na ausência de RTIL (Tabela 4.6 entradas 3/4).

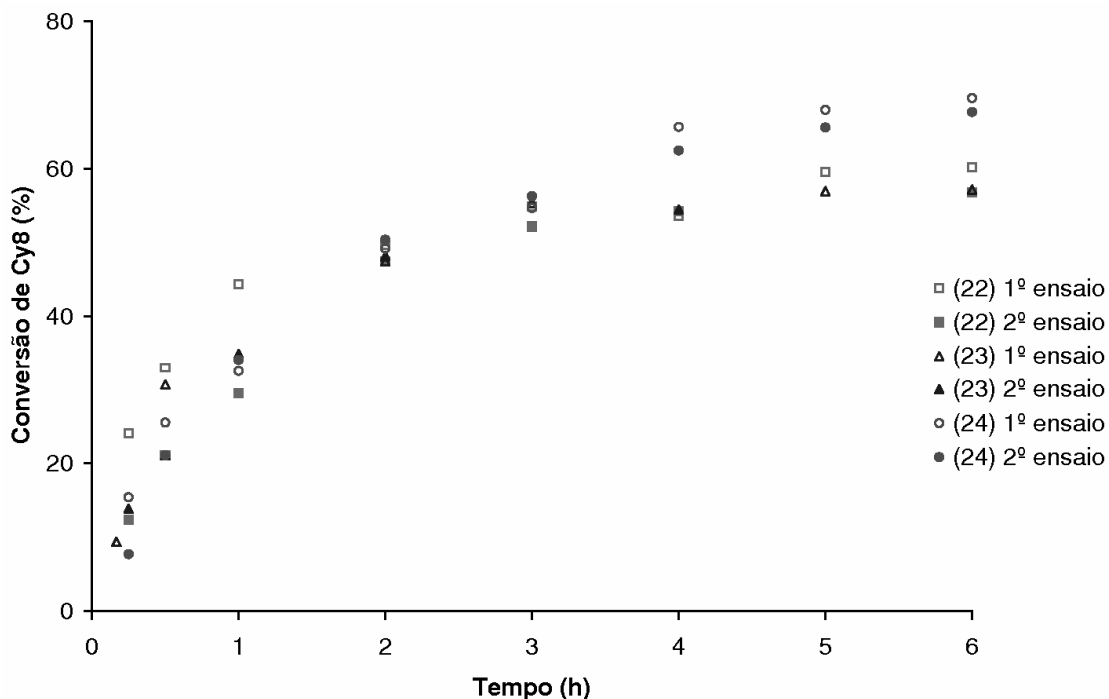


Figura 4.9: Perfis cinéticos da oxidação de ciclo-octeno (Cy8) com TBHP como oxidante e [BMPy]BF₄ como solvente, a 55 °C, na presença de **22** (□), **23** (△), **24** (○) no 1º ensaio (símbolos brancos) e no 2º (símbolos pretos) usando as fases iônicas recicladas contendo os complexos de Mo.

4.5. Conclusões

Um LDH de Zn,Al com pilares constituídos por aniões 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato (BDC) foi usado na imobilização do anião [MoO₂(NCS)₄]²⁻ de forma a preparar um catalisador heterogêneo contendo espécies análogas ao MoO₂(NCS)₂(di-*t*Bu-bipy) (**23**). Foi obtido um novo material, designado como Zn-Al-BDC/Mo (**26**), com baixa quantidade de metal intercalado (2,38 % Mo) mas não foi possível provar a existência desta espécie devido à elevada razão SCN/Mo que indica três ligandos tiocianato por cada molibdênio.

Os sistemas catalíticos que incluem os complexos [PPh₄]₂[MoO₂(NCS)₄] (**22**), MoO₂(NCS)₂(di-*t*Bu-bipy) (**23**), Mo₂O₅(NCS)₂(di-*t*Bu-bipy)₂ (**24**) assim como o material híbrido Zn-Al-BDC/Mo (**26**), e os oxidantes DMSO ou TBHP, são capazes de oxidarem selectivamente o álcool benzílico a benzaldeído com actividades moderadas. Surpreendentemente, na presença de DMSO, os quatro sistemas apresentam uma performance catalítica muito semelhante, apesar de o material **26** ser um pouco mais lento. A semelhança nas actividades dos dois complexos contendo o ligando bipiridina pode ser explicada pela dimerização do complexo monomérico sob as condições reaccionais usadas. Experiências preliminares, levadas a cabo na ausência de substrato com TBHP como oxidante e MoO₂(NCS)₂(di-*t*Bu-bipy) (**23**) como catalisador (e sem adição de solvente), indicam que o TBHP provavelmente promove a descoordenação dos ligandos lábeis tiocianatos sob

as condições reaccionais usadas, promovendo a formação de espécies oxobisperóxido. No caso do material **26** também foram realizados testes que apesar de indicarem que não ocorre lixiviação de molibdénio as espécies intercaladas também perdem os ligandos SCN, contudo, não foi encontrada evidência da formação de espécies oxobisperóxido. O LDH **26** mostrou ser muito selectivo, mas com uma perda pronunciada de actividade no 2º ensaio (um terço).

O sistema dioxomolibdénio/TBHP é mais activo (a 55 °C) que o sistema dioxomolibdénio/DMSO (a 80 °C) na oxidação do álcool benzílico, apesar de se formar éter benzil-*-tert*-butílico para tempos de reacção superiores a 3 h.

A selectividade dos complexos de molibdénio foi melhorada pelo uso do líquido iónico [BMPy]BF₄ como solvente. O estudo a que se refere este Capítulo, apesar de algo limitado na oxidação do ciclo-octeno, demonstrou que a adição de [BMPy]BF₄ aos sistemas contendo complexos tiocianatodioxomolibdénio(VI) e TBHP resulta na melhoria de eficiência na reacção de epoxidação, quer em termos de conversão de ciclo-octeno quer na selectividade para o epóxido. Além disto, estes sistemas podem ser facilmente reciclados sem perda de eficiência.

4.6. Bibliografia

- [1] R. Hille, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 2757.
- [2] J.H. Enemark, J.J.A. Cooney, J.-J. Wang, R.H. Holm, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 1175.
- [3] J.M. Bregeault, *Dalton Trans.*, (2003) 3289.
- [4] F.E. Kühn, A.M. Santos, M. Abrantes, *Chem. Rev.*, (2006) 2455.
- [5] R. Barral, C. Bocard, I. Sérée de Roch, L. Sajus, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1693.
- [6] R.H. Holm, *Coord. Chem. Rev.*, 100 (1990) 183.
- [7] M.S. Reynolds, J.M. Berg, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3057.
- [8] J.M. Berg, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 925.
- [9] H. Arzoumanian, R. Lopez, G. Agrifoglio, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 3177.
- [10] H. Arzoumanian, G. Agrifoglio, H. Krentzien, M. Capparelli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 655.
- [11] H. Arzoumanian, G. Agrifoglio, H. Krentzien, *New J. Chem.*, 20 (1996) 699.
- [12] H. Arzoumanian, L. Maurino, G. Agrifoglio, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 117 (1997) 471.
- [13] H. Arzoumanian, *Coord. Chem. Rev.*, 191 (1998) 178.
- [14] H. Arzoumanian, R. Bakhtchadjian, G. Agrifoglio, H. Krentzien, J.-C. Daran, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999) 2255.
- [15] A. Pellegatti, H. Arzoumanian, B. Blaive, *Chem. Eur. J.*, 9 (2003) 5655.
- [16] C.Y. Lorber, I. Pauls, J.A. Osborn, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 133 (1996) 755.
- [17] C.Y. Lorber, S.P. Smidt, J.A. Osborn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000) 655.
- [18] S.K. Maiti, S. Banerjee, A.K. Mukherjee, K.M.A. Malik, R. Bhattacharyya, *New. J. Chem.*, 29 (2005) 554.
- [19] Y. Luan, G. Wang, R.L. Luck, M. Yang, X. Han, *Chem. Lett.*, 36 (2007) 1236.
- [20] K. Jeyakumar, D.K. Chand, *Appl. Organomet. Chem.*, 20 (2006) 840.
- [21] C.D. Nunes, A.A. Valente, M. Pillinger, J. Rocha, I.S. Gonçalves, *Chem. Eur. J.*, 9 (2003) 4380.
- [22] J.A. Brito, M. Gomez, G. Muller, H. Teruel, J.-C. Clinet, E. Duñach, M.A. Maestro, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2004) 4278.

- [23] J.A. Brito, H. Teruel, G. Muller, S. Massou, M. Gómez, *Inorg. Chim. Acta*, 361 (2008) 2740.
- [24] B. Griffe, G. Agrifoglio, F. Ruette, J.L. Brito, *Int. J. Quantum Chem.*, 108 (2008) 1674.
- [25] A. De Roy, C. Forano, J.P. Besse, in *Layered Double Hydroxides: Present and Future* (Ed.: V. Rives), Nova Science Publishers, Inc., New York, (2001) p. 1-37.
- [26] A.I. Khan, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 3191.
- [27] V. Rives, M.A. Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.*, 181 (1999) 61.
- [28] A. Cervilla, A. Corma, V. Fornes, E. Llopis, P. Palanca, F. Rey, A. Ribera, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 1595.
- [29] A. Cervilla, E. Llopis, A. Ribera, A. Corma, V. Fornes, F. Rey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1994) 2953.
- [30] A. Corma, F. Rey, J.M. Thomas, G. Sankar, G.N. Greaves, A. Cervilla, E. Llopis, A. Ribeira, *Chem. Commun.*, (1996) 1613.
- [31] S. Gago, M. Pillinger, A.A. Valente, T.M. Santos, J. Rocha, I.S. Goncalves, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 5422.
- [32] S.F. Liu, J.L. Xiao, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 270 (2007) 1.
- [33] J. Muzart, *Adv. Synth. Catal.*, 348 (2006) 275.
- [34] T. Welton, *Coord. Chem. Rev.*, 248 (2004) 2459.
- [35] C. Freund, M. Abrantes, F.E. Kuhn, *J. Organomet. Chem.*, 691 (2006) 3718.
- [36] K.R. Jain, F.E. Kuhn, *Dalton Trans.*, (2008) 2221.
- [37] A.A. Valente, Ž. Petrovski, L.C. Branco, C.A.M. Afonso, M. Pillinger, A.D. Lopes, C.C. Romão, C.D. Nunes, I.S. Gonçalves, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 218 (2004) 5.
- [38] F.E. Kühn, J. Zhao, M. Abrantes, W. Sun, C.A.M. Afonso, L.C. Branco, I.S. Gonçalves, M. Pillinger, C.C. Romao, *Tetrahedron Lett.*, 46 (2005) 47.
- [39] M. Herbert, A. Galindo, F. Montilla, *Catal. Commun.*, 8 (2007) 987.
- [40] G. Noguera, J. Mostany, G. Agrifoglio, R. Dorta, *Adv. Synth. Catal.*, 347 (2005) 231.
- [41] F.E. Kuhn, A.D. Lopes, A.M. Santos, E. Herdtweck, J.J. Haider, C.C. Romao, A.G. Santos, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 151 (2000) 147.
- [42] W.R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.*, 3 (1997) 696.
- [43] F.R. Sensato, R. Custodio, Q.B. Cass, E. Longo, M.Z. Hernandez, R.L. Longo, J. Andrés, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 251 (2002) 589.
- [44] S. Mathew, J.B. Nagy, N. Nagaraju, *Catal. Commun.*, 7 (2006) 177.
- [45] F.E. Kühn, M. Groarke, É. Bencze, E. Herdtweck, A. Prazeres, A.M. Santos, M.J. Calhorda, C.C. Romão, I.S. Gonçalves, A.D. Lopes, M. Pillinger, *Chem. Eur. J.*, 8 (2002) 2370.
- [46] M. Groarke, I.S. Gonçalves, W.A. Herrmann, F.E. Kühn, *J. Organomet. Chem.*, 649 (2002) 108.
- [47] A. Jimtaisong, R.L. Luck, *Inorg. Chem.*, 45 (2006) 10391.
- [48] A.A. Valente, J. Moreira, A.D. Lopes, M. Pillinger, C.D. Nunes, C.C. Romão, F.E. Kühn, I.S. Gonçalves, *New J. Chem.*, 28 (2004) 308.
- [49] W.R. Thiel, M. Angstl, N. Hansen, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 103 (1995) 5.
- [50] E.P. Carreiro, G. Yong-En, A.J. Burke, *Inorg. Chim. Acta*, 359 (2006) 1519.
- [51] A. Hroch, G. Gemmecker, W.R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000) 1107.

Capítulo 5

**Imobilização de um complexo de cloreto de Cu(II) num
LDH de Zn-Al contendo pilares de 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato.
Estudos da actividade catalítica em reacções de oxidação.**

ÍNDICE

5.1. Introdução	131
5.2. Síntese dos Catalisadores	132
5.3. Caracterização dos Materiais	
Análise elementar	133
Métodos espectroscópicos	
Infravermelho	134
Espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis	135
Análise térmica	136
Difracção de raios-X de pós	137
5.4. Estudos de catálise	139
Desempenho catalítico de 31 e 32 na oxidação de estireno e etilbenzeno	140
Desempenho catalítico de 31 e 32 na oxidação de ciclo-hexano e ciclo-octano	146
5.5. Conclusões	147
5.6. Bibliografia	148

5.1. Introdução

Nos últimos anos tem sido atingido um considerável progresso no uso de catalisadores de cobre na oxidação de alcanos, alcenos, álcoois, arenos, substratos benzílicos, cetonas e sulfitos^[1]. Nestas reacções, têm sido usados como oxidantes terminais oxigénio molecular, peróxido de hidrogénio (H_2O_2), *tert*-butil hidroperóxido (TBHP) e peroxiésteres. De particular importância é a oxidação de ciclo-hexano devido à grande procura dos seus produtos oxidados como a ciclo-hexanona e o ciclo-hexanol, que são matérias primas importantes na produção de ácido adípico e caprolactona, que são intermediários usados na produção de nylon^[2, 3]. Vários complexos de cobre têm sido empregues como catalisadores na oxidação do ciclo-hexano^[1, 4-10]. Duas publicações recentes descrevem a oxidação do ciclo-hexano sob condições suaves usando os complexos bipyridina- CuCl_2 e fenantrolina- CuCl_2 com razões ligando: CuCl_2 de 1:1, 2:1 ou 3:1^[9, 10]. Foram obtidos rendimentos de até 43,7% para o sistema $\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ a 50 °C, observando-se como produtos o ciclo-hexanol, e o hidroperóxido de ciclo-hexilo. Complexos de Cu com 2,2'-bipyridinas têm sido usados como catalisadores para outras transformações orgânicas^[1], como o acoplamento oxidativo de 2,6-dimetilfenol^[11], a oxidação do álcool 3,4-dimetoxibenzílo com oxigénio molecular^[12], a oxidação de álcoois secundários do tipo 1-heteroarilo às correspondentes cetonas heteroaromáticas com TBHP aquoso^[13], a oxidação assimétrica alílica e a ciclopropanação^[14].

Estas reacções de oxidação em meio homogéneo são contudo muitas vezes impedidas devido à degradação dos complexos e/ou formação de dímeros μ -oxo^[15]. Assim, tem sido dada cada vez mais atenção ao estudo e desenvolvimento de catalisadores heterogéneos uma vez que estes são mais fáceis de separar da mistura reaccional e reciclá-los, o que melhora o processo industrial, melhorando o custo de produção e diminuindo o impacto ambiental^[16, 17].

Alguns autores têm estudado a heterogeneização de complexos de Cu com 2,2'-bipyridinas como ligandos usando suportes orgânicos e inorgânicos. Por exemplo, mostrou-se que o material $[\text{Cu}(\text{bipy})_2]^{2+}$ -bentonita catalisa a reacção de oxidação de álcool benzílico, hexanol e ciclo-hexanol ao correspondente aldeído ou cetona com rendimentos de 42-98%, usando TBHP como oxidante^[18, 19]. Sato et al. publicaram o catalisador poli(2,2'-bipyridina-5,5'-diil)- CuCl_2 , catalisador na síntese de dimetilcarbonato por carbonilação oxidativa de metanol^[20, 21]. Este catalisador pode ser facilmente reciclado por filtração e a actividade catalítica inicial foi mantida por três reacções consecutivas.

Neste Capítulo é descrita a imobilização de um complexo de Cu(II) no LDH Zn-Al-BDC (30), $\text{Zn}_{4,3}\text{Al}_2(\text{OH})_{12,6}(\text{C}_{12}\text{H}_{6,5}\text{N}_2\text{O}_4)_{1,3} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A catálise homogénea, do complexo $\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2$, e heterogénea deste novo material é explorada na oxidação de ciclo-octano, ciclo-hexano, etilbenzeno e estireno, usando como oxidantes TBHP e H_2O_2 .

5.2. Síntese dos Catalisadores

O LDH precursor contendo pilares de aniões 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato (BDC) designado por Zn-Al-BDC (**30**) foi preparado a partir do LDH Zn-Al-NO₃ (**29**). O precursor **29** foi sintetizado por um método de coprecipitação a pH constante, diferente do material Zn-Al-NO₃ (**9**) que foi sintetizado por coprecipitação a pH variável, o que originou um precursor com razão Zn/Al diferente. Os estudos de termogravimetria (discutidos mais à frente) mostraram que o LDH **30** pode ser aquecido até aos 150 °C sem sofrer danos na integridade estrutural do hospedeiro inorgânico nem no arranjo dos pilares orgânicos (hóspedes). Assim antes da imobilização das espécies de cobre, a água fisicamente adsorvida e intercalada foi removida por aquecimento a 150 °C durante 2 h a pressão reduzida. O sólido obtido foi então tratado com uma solução de CuCl₂ (1 eq. em relação às espécies BDC) em etanol, formando o material híbrido Zn-Al-BDC/Cu (**31**) (Figura 5.1).

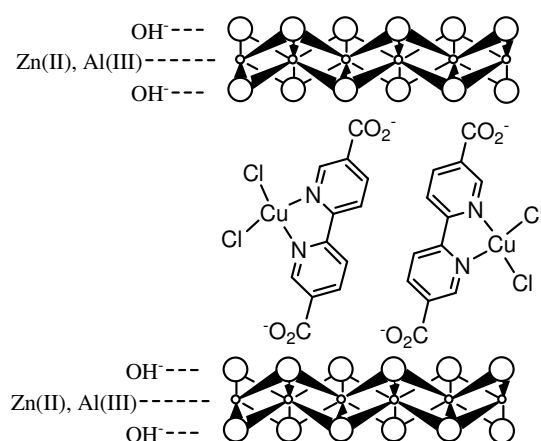


Figura 5.1: Representação esquemática do catalisador esperado Zn-Al-BDC/Cu.

Para comparação do desempenho catalítico do catalisador heterogéneo (**31**), foi sintetizado o complexo Cu(bipy)Cl₂ (**32**) por um método já descrito^[9] e que envolve a adição de uma solução de etanol contendo um equivalente de 2,2'-bipiridina a uma solução de CuCl₂ em metanol.

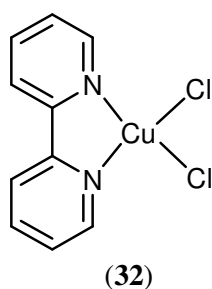


Figura 5.2: Representação do complexo Cu(bipy)Cl₂ (**32**).

5.3. Caracterização dos Materiais

Análise Elementar

Pelos resultados obtidos na análise elementar dos vários compostos sintetizados, foi possível chegar às respectivas fórmulas moleculares que constam da Tabela 4.1.

Tabela 5.1: Valores de análise elementar dos compostos sintetizados.

Compostos	Composição química (wt %) ^Ω					
	Cu	C	H	N	Zn	Al
[Zn _{4,3} Al ₂ (OH) _{12,6}](NO ₃) _{1,8} (CO ₃) _{0,1} ·5H ₂ O (29)	---	0,20 <i>0,16</i>	2,80 <i>3,00</i>	3,35 <i>3,32</i>	37,10 <i>36,98</i>	7,05 <i>7,10</i>
[Zn _{4,3} Al ₂ (OH) _{12,6}](C ₁₂ H _{6,5} N ₂ O ₄) _{1,3} ·6H ₂ O (30)	---	19,90 <i>19,26</i>	3,43 <i>3,42</i>	3,70 <i>3,74</i>	28,90 <i>28,90</i>	5,53 <i>5,55</i>
[Zn _{4,3} Al ₂ (OH) _{12,6}](C ₁₂ H ₆ N ₂ O ₄) _{1,3} ·(CuCl) _{0,6} · ·C ₂ H ₆ O·2H ₂ O (31)	3,90 <i>3,79</i>	20,80 <i>21,02</i>	3,10 <i>3,05</i>	3,69 <i>3,62</i>	28,20 <i>28,00</i>	5,45 <i>5,37</i>
Cu(bipy)Cl ₂ (32)	21,68 <i>21,86</i>	41,18 <i>41,33</i>	2,81 <i>2,77</i>	9,48 <i>9,64</i>	---	---

^Ω valores teóricos em itálico

No Capítulo anterior, o material Zn-Al-BDC (**25**), tinha uma razão molar Zn/Al de 1,57 e a análise elementar era consistente com a dissociação completa de todos os grupos ácidos carboxílico das espécies BDC intercaladas. Neste Capítulo o material Zn-Al-BDC (**30**), apresenta uma razão molar Zn/Al de 2,15, igual ao seu precursor Zn-Al-NO₃ (**29**), mas tem uma quantidade inesperadamente alta de carbono. Este excesso de matéria orgânica deve-se à presença no material de alguns aniões protonados. Esta hipótese é confirmada pela análise elementar que indica a fórmula [Zn_{4,3}Al₂(OH)_{12,6}](C₁₂H_{6,5}N₂O₄)_{1,3}·6H₂O (**30**), onde *ca.* 25% dos grupos ácidos carboxílicos se encontram protonados. A intercalação de grupos ácidos protonados não é vulgar na química dos LDHs, especialmente quando é usado excesso de aniões carboxilato, como foi o caso neste trabalho^[22-24]. Curiosamente, a razão entre o total de moléculas BDC e o total de catiões do LDH (Zn²⁺ + Al³⁺) é de ≈0,21 o que é próximo da razão encontrada no material **25** (Zn/Al = 1,57) de ≈0,20. Este facto indica claramente que o empacotamento das moléculas de BDC na região interlamelar é muito semelhante para os dois materiais, apesar da diferença de densidade de carga.

A existência de um agregado único e estável é presumivelmente devido a interações $\pi \cdots \pi$ entre os anéis aromáticos e a necessidade de preencher efectivamente o espaço disponível. Num material do tipo Zn-Al-BDC com uma razão Zn/Al > 2 , deve ser desfavorável a intercalação de aniões carboxilato totalmente desprotonados uma vez que pode originar agregados menos estáveis com espécies hóspedes mais afastadas entre si. Baseado nestas considerações, os dois materiais devem ter separações interlamelares muito semelhantes, o que acontece de facto com $d_{003} = 18 \text{ \AA}$.

Pela análise elementar podemos ainda concluir que o material Zn-Al-BDC/Cu (**31**), tem um catião de Cu por cada duas espécies de BDC (razão BDC/Cu = 2) e um cloreto por cada cobre (razão Cu/Cl = 1).

Métodos Espectroscópicos

Infravermelho

O espectro de infravermelho do LDH híbrido **30** é muito semelhante material análogo **25** apresentando bandas a 1612 e 1380 cm^{-1} para os modos vibracionais assimétricos e simétricos dos grupos carboxilato. Não são visíveis as bandas correspondentes à $\nu(\text{CO})$ de grupos RCOOH (esperadas à volta de 1690 cm^{-1} por referência com o espectro do ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico) possivelmente devido à intensidade reduzida e sobreposição com a forte banda $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$. Outros factores que podem ser responsáveis para a não observação da banda $\nu(\text{CO})$ são: pontes de hidrogénio com os grupos OH do LDH, resultando num alargamento da banda e deslocamento para frequências mais baixas, e ionização parcial de H^+ nas camadas após a intercalação na forma RCOOH.

No espectro de infravermelho do material Zn-Al-BDC/Cu (**31**) não ocorrem deslocamentos nas bandas dos grupos carboxilato, o que sugere que estes grupos não interagem com os iões de cobre. Uma banda fraca a *ca.* 302 cm^{-1} é atribuída a um modo de alongamento de um grupo terminal Cu-Cl^[25-27]. Outras bandas, esperadas a baixo dos 300 cm^{-1} , características de modos de elongação quer de Cu-Cl em ponte quer de Cu-ligando orgânico não são visíveis de forma convincente.

O espectro de infravermelho do complexo livre Cu(bipy)Cl₂ (**32**) apresenta como bandas de intensidade média as vibrações de elongação Cu-Cl a 304 e 257 cm^{-1} , o que está de acordo com os dados da literatura para complexos octaédricos contendo halogenetos como ligandos^[26] assim como uma banda a 288 cm^{-1} devida à vibração de elongação Cu-N_{bipy}^[26].

Espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis

A cor verde azulada do material híbrido Zn-Al-BDC/Cu (**31**) é típica de complexos do tipo Cu(II)-2,2'-bipiridinas com razões metal:ligando de 1:1 ou 1:2^[9, 31-34]. O espectro de reflectância difusa do material **31**, é concordante com estes dados, exibindo banda larga d-d entre 600 e 900 nm, com um máximo a $13,3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (750 nm, Figura 5.3). Por comparação, o Cu(bipy)Cl₂ e o [Cu(bipy)₂Cl]Cl apresentam bandas largas centradas a cerca de $14,1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ e $12,4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente^[32, 33]. Quando recristalizado a partir de água/etanol, o complexo Cu(bipy)Cl₂ tem uma geometria piramidal quadrada distorcida, em que um dos átomos de cloro é terminal e o outro interage com o centro de cobre de uma molécula adjacente^[31]. O complexo 1:2 [Cu(bipy)₂Cl]Cl tem, no estado sólido, uma geometria bipiramidal trigonal com as ligações Cu-Cl todas terminais^[35]. Tendo em atenção as razões molares Cu:BDC e Cu:Cl em **31**, assim como a posição de absorção electrónica máxima, a possibilidade de uma grande fracção dos iões de Cu imobilizados estarem coordenados a dois ligandos bipy tem de ser considerada. Técnicas de caracterização específicas como EXAFS na fronteira-K de Cu poderiam clarificar estes aspectos. Os espectros de reflectância difusa do complexo **32** assim como dos materiais **31** e **30** são apresentados na Figura 5.3.

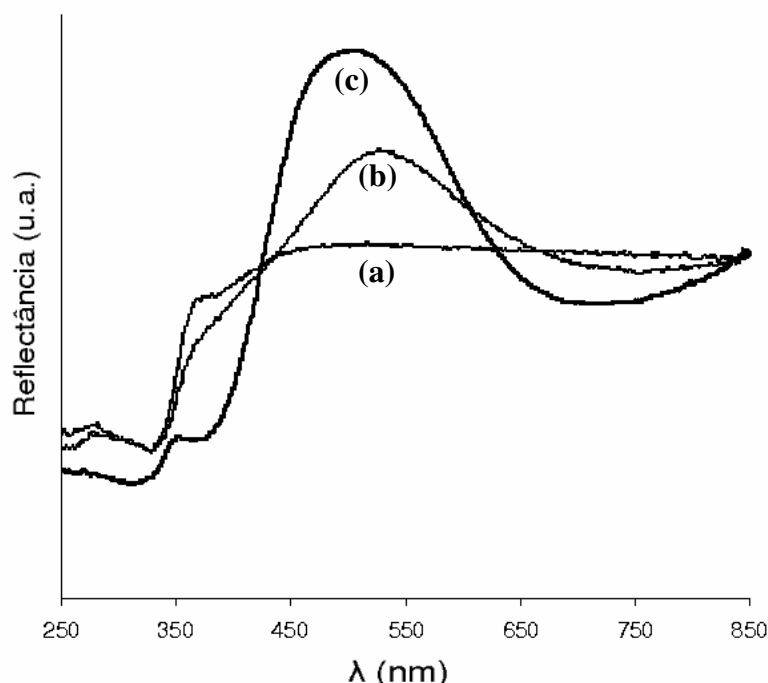


Figura 5.3: Espectros de reflectância difusa do LDH precursor Zn-Al-BDC (**30**) (a), do LDH híbrido Zn-Al-BDC/Cu (**31**) (b) e do complexo Cu(bipy)Cl₂ (**32**) (c).

Tendo em conta os dados de espectroscopia e análise elementar, podemos concluir que a imobilização de CuCl_2 no material Zn-Al-BDC (**30**) ocorreu da forma representada na Figura 5.4 apesar de só com técnicas específicas de caracterização como EXAFS na fronteira-K de cobre se poderia clarificar melhor esta conclusão.

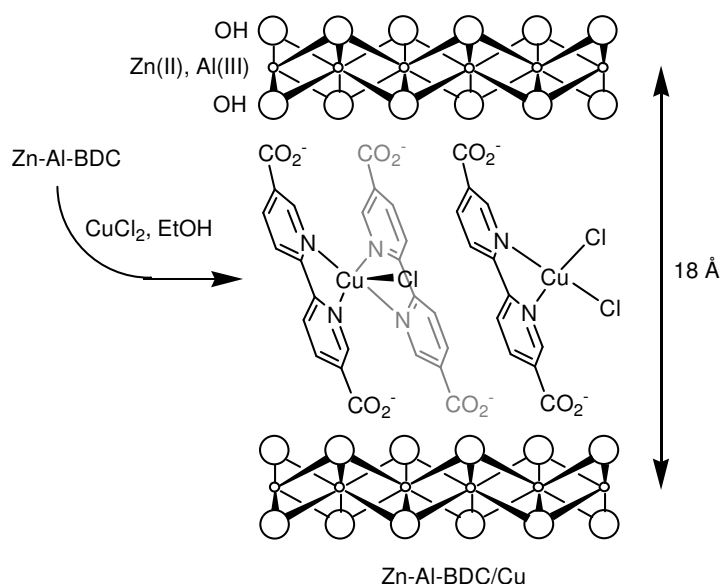


Figura 5.4: Representação esquemática da síntese do LDH híbrido Zn-Al-BDC/Cu (**31**)

Análise Térmica

A estabilidade térmica do material Zn-Al-BDC (**30**) foi estudada por análise termogravimétrica e por difração de raios-X de pós a temperaturas crescentes no intervalo 30-550 °C. Pelos resultados de termogravimetria, representados na Figura 5.5, podemos ver que a remoção de água fisicamente adsorvida e estrutural (intercalada) ocorre desde a temperatura ambiente até aos 150 °C com uma perda de 13% em massa. Este fenómeno é seguido de uma perda abrupta de 6,4% entre os 190 e os 230 °C, que é atribuída à eliminação parcial dos grupos hidroxilo nas lamelas básicas. Não ocorrem mais perdas significativas de massa até aos 350 °C, ponto em que ocorre a dishidroxilação total das lamelas do material hospedeiro e se inicia a decomposição dos hóspedes orgânicos. A massa residual de 47,0% a 600 °C, está de acordo com o valor teórico de 46,4% calculado com base na fórmula teórica $[\text{Zn}_{4,3}\text{Al}_2(\text{OH})_{12,6}](\text{C}_{12}\text{H}_{6,5}\text{N}_2\text{O}_4)_{1,3} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**30**) e a assumpção de que o resíduo terá a composição geral $\text{Zn}_{4,3}\text{Al}_2\text{O}_{7,3}$, provavelmente uma mistura das fases: óxido de zinco (zincite) e ZnAl_2O_4 (ganhite, spinel).

A análise térmica do LDH Zn-Al-BDC/Cu (**31**) é bastante semelhante à do precursor **30**, com a excepção de a decomposição total ocorrer a uma temperatura 25 °C mais baixa, e o valor de

massa residual ser de 50,7% aos 600 °C. Este valor está de acordo com o valor teórico de 49,7% calculado pela fórmula $[\text{Zn}_{4,3}\text{Al}_2(\text{OH})_{12,6}](\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4)_{1,3} \cdot (\text{CuCl})_{0,6} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**31**) e na assumpção de o resíduo ter a fórmula geral $\text{Zn}_{4,3}\text{Al}_2\text{Cu}_{0,6}\text{O}_{7,9}$.

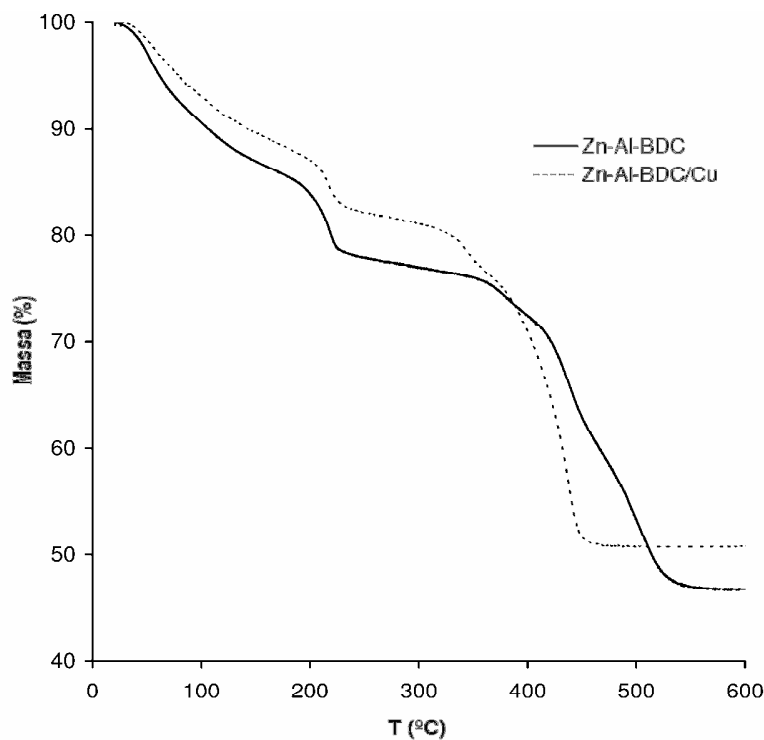


Figura 5.5: Curvas obtidas pela análise termogravimétrica de (—) Zn-Al-BDC (**30**) e (---) Zn-Al-BDC/Cu (**31**)

Difracção de raios-X de pós

Após aquecer o LDH precursor **30** a 65 °C, as reflexões 00*l*, igualmente espaçadas e observadas no intervalo 2θ de 3-30°, alargam significativamente e deslocam-se ligeiramente para ângulos maiores (Figura 5.6). Este deslocamento corresponde à diminuição da distância interlamelar (d_{003}) em cerca de 1 Å. Não ocorrem mais alterações significativas até aos 200 °C. Entre esta temperatura e os 350 °C, as reflexões 003 e 006 são mantidas, enquanto as restantes reflexões basais de maior ordem desaparecem. As alterações na região 30-40° 2θ são devidas à desidroxilação parcial que ocorre a cerca de 220 °C. A retenção destas duas reflexões basais durante este processo é mais uma evidência da presença de um arranjo estrutural compacto e muito estável de moléculas de BDC entre as lamelas inorgânicas. No intervalo de temperaturas 350-550 °C, a decomposição das moléculas orgânicas (hóspedes) leva ao colapso da estrutura lamelar ordenada, e a formação de óxido de zinco é indicada pelo aparecimento de reflexões largas a valores 2θ de 32, 36 e 57°.

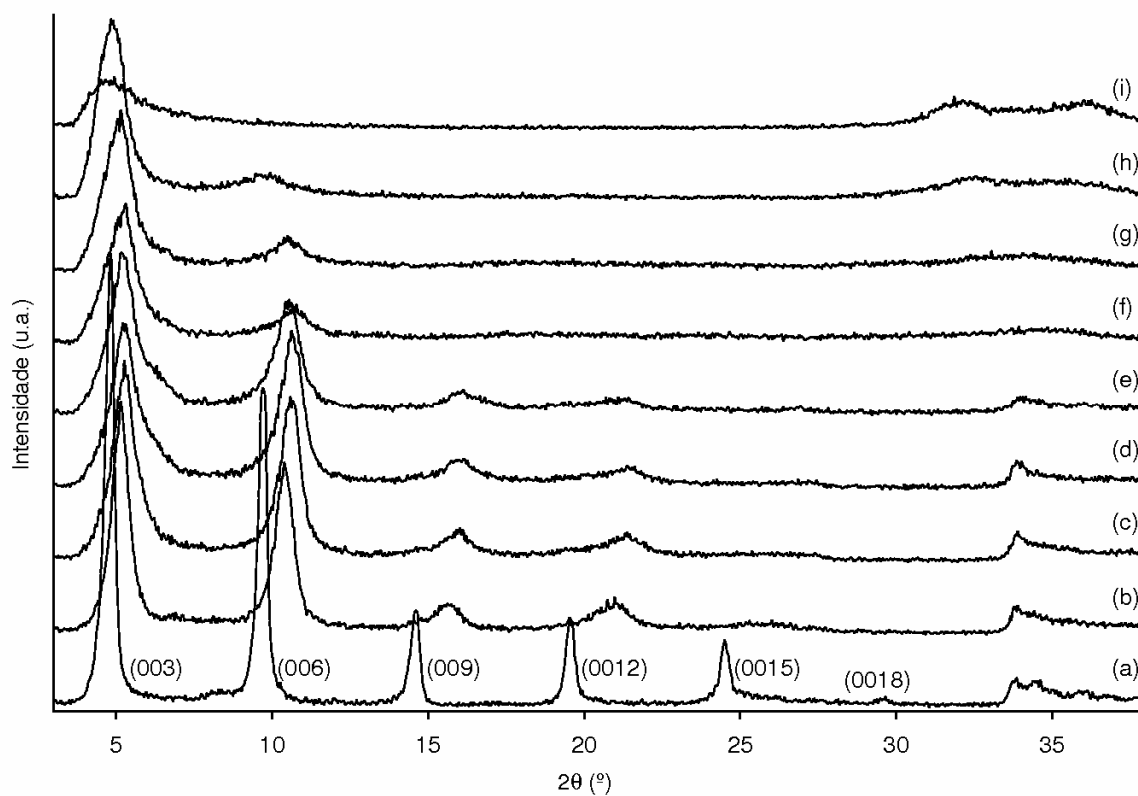


Figura 5.6: Difractogramas de raios-X de pós do LDH Zn-Al-BDC (**30**) a (a) temperatura ambiente, (b) 65 °C, (c) 100 °C, (d) 150 °C, (e) 200 °C, (f) 260 °C, (g) 350 °C, (h) 450 °C e (i) 550 °C.

Os difractogramas de raios-X de pós, quer do precursor Zn-Al-BDC (**30**) quer do material final Zn-Al-BDC/Cu (**31**), são típicos de compostos do tipo LDH exibindo reflexões estreitas e simétricas (00 l). A reflexão basal 003 do LDH Zn-Al-BDC dá valor de distancia interlamelar, já referido, de 18 Å o que está de acordo com um modelo em que os aniões BDC apresentam um arranjo com a sua dimensão mais longa quase perpendicular às lamelas do hospedeiro, tal como já foi descrito^[36]. No material Zn-Al-BDC/Cu (**31**), as reflexões 00 l , tal como esperado, não se deslocaram (Figura 5.7).

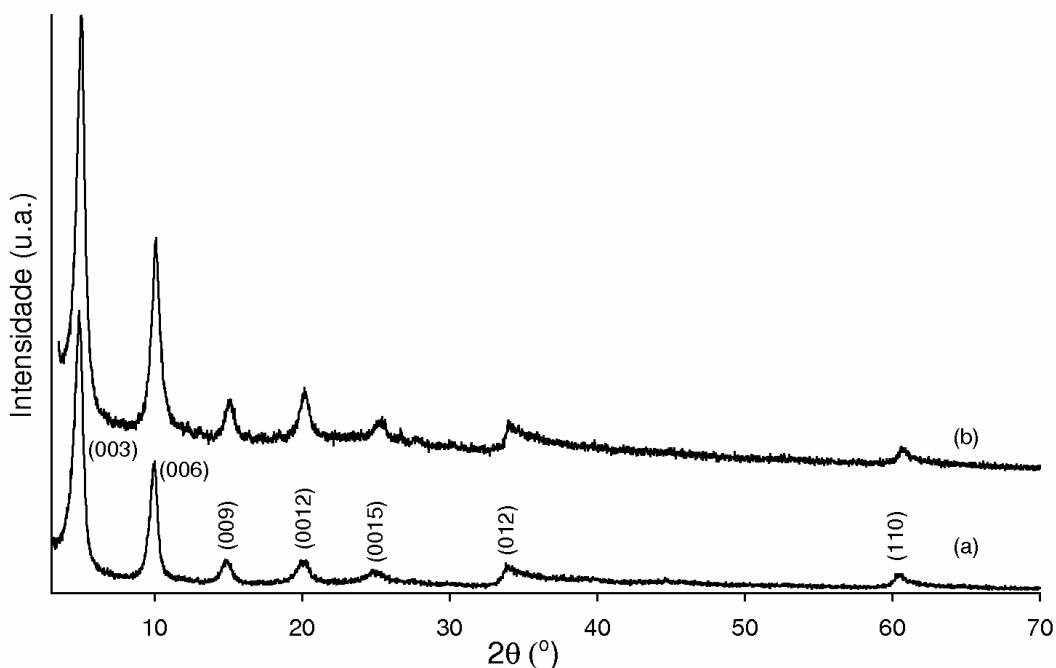


Figura 5.7: Difractogramas de raios-X de pós dos materiais Zn-Al-BDC (**30**) (a) e Zn-Al-BDC/Cu (**31**) (b).

5.4. Estudos de catálise

O desempenho catalítico do material Zn-Al-BDC/Cu (**31**) foi investigado na oxidação do estireno, etilbenzeno, ciclo-hexano e ciclo-octano usando H_2O_2 (30% aquoso) ou TBHP (70% aquoso) como oxidante e uma mistura de acetonitrilo/água como solvente, sob diferentes condições reacionais, e os resultados obtidos foram comparados com os da catálise homogênea do complexo livre $\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ (**32**).

Foram usadas três condições reacionais diferentes (CRI , $i = 1, 2, 3$) com um volume total igual para todas as experiências de 2,4 mL: **CR1**, catalisadores **31** ou **32** numa quantidade equivalente a 1,7 μmol de Cu, 1,9 mmol de substrato, 1,9 mmol de oxidante, razão $\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$ (v/v) de 2,4; **CR2**, catalisadores **31** ou **32** numa quantidade equivalente a 1,7 μmol de Cu, 1,9 mmol de substrato, 3,8 mmol de oxidante, razão $\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$ (v/v) de 4,2; **CR3**, catalisadores **31** ou **32** numa quantidade equivalente a 17 μmol de Cu, 1,9 mmol de substrato, 3,8 mmol de oxidante, razão $\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$ (v/v) de 4,2. Foram ainda efectuadas experiências usando 1,2-dicloroetano, etanol ou metanol como co-solvente alternativo ao acetonitrilo.

O complexo **32** foi escolhido como complexo modelo porque (i) foi publicado ser mais activo que os complexos $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ e $[\text{Cu}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ na oxidação de ciclo-hexano com H_2O_2 ^[9], e (ii) a imobilização de Cu(II) no LDH Zn-Al-BDC (**30**) foi levada a cabo com uma razão molar Cu/BDC = 1.

É necessário água para solubilizar completamente o complexo $\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ (**32**)^[9], e estudos com o catalisador $[\text{Cu}(\text{bipy})\text{Br}_2]\text{-TEMPO}$ ($\text{TEMPO} = 2,2,6,6\text{-tetrametilpiperidini-1-oxi}$) na oxidação de álcoois primários a aldeídos indicaram que as espécies de $\text{Cu}(\text{I})$ formadas durante o ciclo catalítico podem ser estabilizadas pela coordenação de moléculas de acetonitrilo^[37].

Desempenho catalítico de 31 e 32 na oxidação de estireno e etilbenzeno

Experiências de controlo mostraram que não há reacção na presença do LDH precursor Zn-Al-BDC (**30**) mas o material intercalado com cobre **31** origina valores de TON entre 7 e 115 $\text{mol}_{\text{Substrato}}\text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$ às 24 h de reacção. Este facto indica claramente que os locais activos contêm cobre.

A reacção do estireno na presença do material **31** origina benzaldeído como produto único com um rendimento de 6-11% às 24 h, nas várias condições reaccionais, Tabela 5.2. Experiências de controlo levadas a cabo sem oxidante líquido não originaram conversão de substrato, o que demonstra que a oxidação autocatalítica do substrato com oxigénio molecular é negligenciável nas condições usadas. A reacção com o etilbenzeno origina 6-8% de conversão e acetofenona como produto maioritário com um rendimento de 4-8%, Tabela 5.3. Trabalhos anteriores, na oxidação de tolueno e xilenos com H_2O_2 , mostraram que LDHs– Zn,Cu,Al podem simultaneamente oxidar anéis aromáticos e cadeias laterais alquila, sob condições relativamente suaves^[38]. Neste trabalho, só foram detectados produtos secundários do anel aromático na reacção do etilbenzeno com H_2O_2 , sendo estes maioritariamente 2-etil-*p*-benzoquinona e isómeros de etil-fenol (Figura 5.7).

Com uma excepção (a oxidação de etilbenzeno com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CR1}$) as reacções catalíticas em fase homogénea na presença do complexo $\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ (**32**) são mais rápidas que as do material Zn-Al-BDC/Cu (**31**). Explicações possíveis para tal acontecer são: (i) uma fracção de sítios activos no material **31** pode não ser acessível às moléculas reagentes, (ii) podem existir limitações de difusão no material e (iii) diferenças nas espécies de cobre solvatadas e intercaladas (presença de espécies intercaladas com razão metal:ligando orgânico de 1:2 em vez de, ou em adição a 1:1). No caso do complexo **32**, as condições CR1/2 (0,09 mol.% Cu, oxidante/substrato = 1 e 2, respectivamente) originam sempre TONs mais elevados que nas condições CR3 (0,9 mol.% Cu, oxidante/substrato = 2), possivelmente devido a limitações de solubilidade. Contudo, a quantidade de catalisador mais elevada usada nas condições CR3 leva a conversões às 24 h de 16,3% para o estireno e 12,2% para o etilbenzeno, sendo ambas superiores que as alcançadas nas RC1/2.

Para o LDH **31**, as condições RC1/2 também atingem valores de TON mais elevados, mas nem sempre as conversões mais elevadas.

Tabela 5.2: Oxidação catalítica de estireno na presença de Zn-Al-BDC/Cu (**31**) e Cu(bipy)Cl₂ (**32**), usando como solvente uma mistura MeCN/H₂O, a 25 °C.

Catalisador	Oxidante / CRi ^a	Conv. ^b (%)	η ^c (%)	TON ^d (mol _{subs} mol _{Cu} ⁻¹)
Cu(bipy)Cl ₂ (32)	H ₂ O ₂ / CR1	9,9	8,8	107
	H ₂ O ₂ / CR2	13,6	10,5	148
	H ₂ O ₂ / CR3	16,3	10,5	18
	TBHP / CR1	14,2	4,0 ^e	154
	TBHP / CR2	25,2	2,9 ^f	274
	TBHP / CR3	58,6 (23,7)	2,4 ^g	64 (26)
Zn-Al-BDC/Cu (31)	H ₂ O ₂ / CR1	7,1	7,1	77
	H ₂ O ₂ / CR2	10,6	10,6	115
	H ₂ O ₂ / CR3	6,1	6,1	7
	TBHP / CR1	11,2	7,7 ^h	122
	TBHP / CR2	8,2	4,6 ⁱ	89
	TBHP / CR3	29,7 (18,2)	13,7 ^j	32 (20)

^a Oxidante e condições reacionais CRi (i=1, 2, 3). ^b Conversão de substrato às 24 h. Valores em parêntesis correspondem ao 2º ensaio de 24 h após reciclagem dos catalisadores. ^c Rendimento de benzaldeído às 24 h. Outros produtos foram maioritariamente ácido benzóico (ABz) e 2-hidroxi-acetofenona (2HAF). ^d Valor de TON calculado às 24 h de reacção. Valores em parêntesis correspondem ao 2º ensaio de 24 h após reciclagem dos catalisadores. ^{e-i} ABz e 2HAF formaram-se respectivamente com rendimentos de ^e 4,9 e 5,4%; ^f 8,5 e 12,0%; ^g 17,3% e 37,3%; ^h 1,4 e 2,1%; ⁱ 0,8 e 2,8%. ^j ABz, 2HAF e acetofenona formaram-se com rendimentos de 1,5, 9,2 e 5,2%, respectivamente.

Tabela 5.3: Oxidação catalítica de etilbenzeno na presença de Zn-Al-BDC/Cu (**31**) e Cu(bipy)Cl₂ (**32**), a 25 °C.

Catalisador	Solvente	Oxidante/RC ^a	Conv. ^b (%)	η ^c (%)	TON ^d (mol _{subs} mol _{Cu} ⁻¹)
Cu(bipy)Cl ₂ (32)	MeCN+H ₂ O	H ₂ O ₂ / CR1	5,5	2,6	60
		H ₂ O ₂ / CR2	8,1	4,1	88
		H ₂ O ₂ / CR3	12,2	8,6	13
		TBHP / CR1	16,3	4,2	177
		TBHP / CR2	23,1	12,0	251
		TBHP / CR3	48,9	43,0	53
	DCM+H ₂ O	TBHP / CR3	21,4	11,1	23
	DCE+H ₂ O	TBHP / CR3	17,7	12,8	19
	MeOH+H ₂ O	TBHP / CR3	0,8	0,8	1
	EtOH+H ₂ O	TBHP / CR3	1,4	1,1	2
Zn-Al-BDC/Cu (31)	MeCN+H ₂ O	H ₂ O ₂ / CR1	8,0	8,0	87
		H ₂ O ₂ / CR2	5,8	4,0	63
		H ₂ O ₂ / CR3	8,0	5,0	9
		TBHP / CR1	2,1	2,0	23
		TBHP / CR2	5,0	4,1	54
		TBHP / CR3	7,0	7,0	8
	DCM+H ₂ O	TBHP / CR3	7,1	6,3	8
	DCE+H ₂ O	TBHP / CR3	4,8	4,5	5
	MeOH+H ₂ O	TBHP / CR3	0	0	0
	EtOH+H ₂ O	TBHP / CR3	1,3	1,3	1

^a Oxidante e condições reacionais CRi (i=1, 2, 3). ^b Conversão de substrato às 24 h. ^c Rendimento de acetofenona às 24 h. Quando H₂O₂ é usado como oxidante os produtos secundários maioritários são fenóis e quinonas, e o TBHP origina peróxido de *tert*-butil 1-feniletilo. ^d Valor de TON calculado às 24 h de reacção.

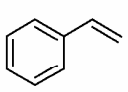
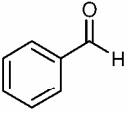
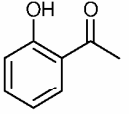
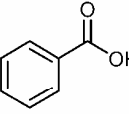
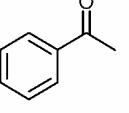
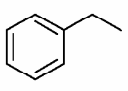
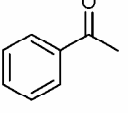
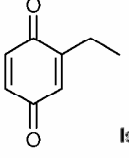
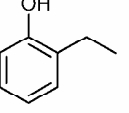
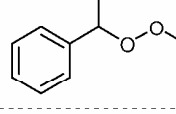

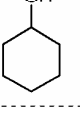
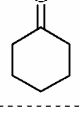
Substrato	Produto maioritário	Produtos secundários
		 +  + (apenas t-BuOOH) 
		 +  a partir de H ₂ O ₂ Isômeros de etil-fenol  a partir de t-BuOOH
	 + 	

Figura 5.8: Representação dos produtos detectados da oxidação na fase líquida de estireno, etilbenzeno e ciclo-hexano à temperatura ambiente, usando H₂O₂ aquoso ou TBHP aquoso como oxidante e Zn-Al-BDC/Cu (**31**) ou Cu(bipy)Cl₂ (**32**) como catalisadores.

Os produtos na reacção do etilbenzeno na presença de Cu(bipy)Cl₂ (**32**) são semelhantes aos observados para o Zn-Al-BDC/Cu (**31**), sendo o produto maioritário a acetofenona. No caso do estireno para além de benzaldeído, forma-se a 2-hidroxi-acetofenona (2HAF) e pequenas quantidades de ácido benzóico (ABz), Figura 5.8. A única excepção é o caso do sistema estireno/**31**/H₂O₂, que origina apenas benzaldeído durante as 24 h de reacção.

De acordo com a literatura, o tipo de oxidante pode ter um efeito determinante na actividade catalítica dos complexos de cobre. Por exemplo, Salavati-Niasari publicaram que complexos de Cu(II) com ligandos macrocíclicos livres e NaY-encapsulados eram inactivos na oxidação de etilbenzeno com H₂O₂ como oxidante (MeCN como solvente), enquanto que se for usado TBHP obtinham-se conversões de 31-63% após 10 h, a 60 °C (53-97% de selectividade para acetofenona)^[39]. Com a excepção da oxidação de estireno sob as condições CR3, o uso de TBHP como oxidante em vez de H₂O₂ na presença de **31** não origina grandes diferenças na conversão às 24 h, apesar de o tipo de oxidante ter uma influência nos produtos observados às 24 h (Tabelas 5.2 e 5.3). O produto maioritário nas reacções com etilbenzeno é sempre acetofenona, mas a natureza dos produtos secundários é diferente para H₂O₂ (maioritariamente fenóis e quinonas) e TBHP (peróxido de *tert*-butil 1-feniletil), Figura 5.8. Para o sistema estireno/**31**, é obtida uma maior

variedade de produtos para o TBHP do que para o H_2O_2 (apenas se forma benzaldeído): para o sistema estireno/CR3 a conversão e o valor de TON são cerca de cinco vezes maiores para o TBHP (29,7%; TON = 32) do que para o H_2O_2 (6,1%; TON = 7) e os produtos serem maioritariamente benzaldeído, acetofenona, ABz e 2HAF. No geral, os produtos obtidos são semelhantes para Zn-Al-BDC/Cu (**31**) e Cu(bipy) Cl_2 (**32**), quando se usa o mesmo oxidante. O uso de TBHP em vez de H_2O_2 como oxidante na presença de **32** tem um claro efeito promocional na velocidade de reacção, especialmente sob as condições CR3; com conversões às 24 h de reacção, respectivamente para TBHP e H_2O_2 , de estireno de 58,6% e 16,3% (Tabela 5.2), e de etilbenzeno de 48,9% e 12,2% (Tabela 5.3). Similarmente ao observado para o sistema **32**/ H_2O_2 , no caso do sistema **32**/TBHP a conversão às 24 h aumenta na ordem CR1 < CR2 < CR3, enquanto o valor de TON diminui no último caso, possivelmente devido, às já referidas, limitações na solubilidade do catalisador (dez vezes mais complexo nas condições CR3).

É de realçar que em nenhuma reacção foi detectado óxido de estireno com estes catalisadores, o que contrasta com os resultados encontrados previamente para complexos de cobre, usando TBHP como oxidante e acetonitrilo como solvente. Por exemplo, Cu(NTB) $\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (NTB = tris(2-benzimidazolilmetil)amina) origina maioritariamente o epóxido com cerca de 12% de rendimento, a 60 °C, após 12 h, e benzaldeído como principal produto secundário^[40], e [Cu(L)(H_2O)](ClO_4) (HL = 1-(N-ortho-hidroxi-acetofenimina)-2-metil-piridina) que origina um rendimento em epóxido de 42%, a 70 °C, após 24 h^[41].

Neste trabalho foi investigada a influência do solvente (MeCN, diclorometano (DCM), 1,2-dicloroetano (DCE), etanol (EtOH) e metanol (MeOH)) na reacção do etilbenzeno com TBHP, na presença de ambos o catalisador sob as condições CR3. Com o material **31** como catalisador os resultados são similares para DCM e MeCN (Tabela 5.3), mas no caso do complexo **32** o valor de TON às 24 h com MeCN como co-solvente é mais do dobro do atingido quando DCM é o co-solvente, possivelmente devido à estabilização de espécies intermediárias pelo MeCN^[42]. O MeCN e os solventes clorados originam conversões e rendimentos em acetofenona muito superiores às dos solventes do tipo álcool. Estes têm um efeito determinante (inibidor) na actividade catalítica de **31** e **32** (com valores de TON ≤ 2). É possível que ocorra oxidação de moléculas de solvente, competindo com as de substrato, apesar de não ter sido possível confirmar esta hipótese por CG-EM. Por outro lado, as moléculas de solvente dos álcoois têm algum carácter nucleofílico e podem coordenar com o centro de cobre formando espécies pouco activas/inactivas. Por exemplo, para o sistema Cu(II)-TEMPO na oxidação de álcool benzílico a benzaldeído, a falta de reactividade encontrada quando compostos de pirazolo/naftol eram usados como ligandos foi atribuída à presença de grupos dadores naftólicos^[43].

A estabilidade dos catalisadores **31** e **32** foi investigada levando a cabo um segundo ensaio para a reacção do estireno com TBHP, sob as condições CR3. No caso do complexo **32**, foram adicionados ao micro reactor substrato e oxidante e a mistura reaccional agitada por mais 24 h. No caso do material Zn-Al-BDC/Cu (**31**), o sólido foi separado após as primeiras 24 h de reacção por centrifugação, lavado exaustivamente com acetonitrilo e seco à temperatura ambiente durante uma noite antes de efectuar as segundas 24 h de reacção. A conversão aumenta, para ambos os catalisadores, com o tempo em cada ensaio: para o LDH **31** as conversões às 6/24 h foram 13,2/29,7% e 7,0/18,2% para o 1º e 2º ensaios respectivamente, enquanto para o complexo Cu(bipy)Cl₂ (**32**) foram 18,9/58,6% e 8,5/23,7% respectivamente. Existe contudo, uma redução na velocidade de reacção do 1º para o 2º ensaio: o valor de TON diminui um factor de 0,6 e 0,4 para **31** e **32**, respectivamente (Tabela 5.2). Apenas nas reacções com o complexo **32** foram por vezes detectados vestígios de ligando bipy livre, sugerindo que a química dos peróxidos relativamente ao complexo de cobre não intercalado pode envolver substituição nucleofílica. No caso do LDH intercalado Zn-Al-BDC/Cu, análises de ICP-AES do sólido recuperado após a catálise indicam que não ocorre lixiviação de cobre. A desactivação da catálise homo e heterogénea pode dever-se a eventuais mudanças na natureza das espécies activas no meio oxidante. É de salientar que o *tert*-butanol é um produto de decomposição do TBHP, que pode afectar negativamente a actividade catalítica, tal como foi discutido anteriormente.

O gasto produtivo de oxidante (GPox) foi investigado na reacção de estireno e etilbenzeno usando como solvente a mistura MeCN/H₂O, sob as condições CR1. O valor de GPox foi estimado pela fórmula $\%GPox = 100 \times [(\text{moles de substrato consumidas})/(\text{moles de oxidante consumidas, medidas por titulação iodométrica})]$. É assumida a reacção estequiométrica de substrato:oxidante de 1:1 e o consumo de oxidante em reacções consecutivas é negligenciado por uma questão de simplificação. As titulações experimentais do LDH precursor Zn-Al-BDC (**30**) mais oxidante na ausência de substrato, revelam não haver decomposição mensurável de oxidante. Para as reacções com estireno e etilbenzeno com H₂O₂ ou TBHP, o valor de GPox às 24 h foi de 65-91% para o material Zn-Al-BDC/Cu (**31**) e de 9-28% para o complexo Cu(bipy)Cl₂ (**32**), sugerindo que a decomposição oxidativa dos oxidantes hidroperóxido é mais significativa para o complexo que para o LDH.

A influência da razão molar substrato:oxidante, a quantidade de catalisador (em cobre) na oxidação competitiva dos substratos e a decomposição de oxidante foi ainda investigada na oxidação de etilbenzeno com TBHP. Nas condições CR1, aumentando a razão molar substrato:oxidante de 1 para 3, não afecta significativamente a reacção na presença do LDH **31** (2-5% de conversão e 82-95% de selectividade para acetofenona), e leva a um decréscimo significativo no valor de GPox de 70% para 3% às 24 h (o que de alguma forma está consistente

com o facto de um aumento de concentração do oxidante não melhorar a velocidade de reacção). Efeitos de adsorção competitiva dos reagentes/solventes no material híbrido Zn-Al-BDC/Cu (**31**) podem afectar o GPox. Contudo, um aumento de 10× na quantidade do material **31** (razão molar TBHP/etilbenzeno de 3) aumenta a conversão de etilbenzeno de 2,9 para 9,8% e aumenta o valor de GPox de 3 para 72%, o que pode estar relacionado com um maior número de sítios activos acessíveis às moléculas de substrato a serem oxidadas. No caso do complexo Cu(bipy)Cl₂ (**32**), o mesmo aumento na sua quantidade de complexo (razão molar TBHP/etilbenzeno de 3) leva a um aumento de conversão de 28,8 para 46,9%, e o rendimento em acetofenona de 16,6 para 36,9%, mas o valor de GPox diminui por um factor de 0,5, em claro contraste com o LDH **31**.

Desempenho catalítico de 31 e 32 na oxidação de ciclo-hexano e ciclo-octano

O desempenho catalítico do LDH Zn-Al-BDC/Cu (**31**) foi também investigado na oxidação do ciclo-hexano e ciclo-octano, usando H₂O₂ como oxidante, e os resultados comparados com os do complexo Cu(bipy)Cl₂ (**32**), sob as condições CR1, que são as mesmas das já publicadas para o catalisador **32**^[9] na mesma reacção. Ensaio de controlo mostraram que na presença do LDH precursor Zn-Al-BDC (**30**) não ocorre reacção. Na presença do material **31** obtém-se 5% de conversão às 24 h, originando ciclo-hexanol e ciclo-hexanona como únicos produtos, não se tendo detectado produtos ácidos por titulação com NaOH. Resultados semelhantes (confirmados por quatro ensaios repetidos) foram obtidos quando se usa o complexo Cu(bipy)Cl₂ (**32**) como catalisador: 4% de conversão, obtendo-se uma mistura de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona. Em comparação com o observado para os substratos aromáticos, a oxidação parcial do ciclo-hexano com estes catalisadores é muito mais lenta, nas condições usadas. Estes resultados contrastam muito com os publicados por Antunes et al.^[9] para a reacção do ciclo-hexano, nas mesmas condições (cerca de 43% de conversão). Para mais, ao contrário destes autores, no estudo a que se refere este Capítulo não foi detectado hidroperóxido de ciclo-hexilo por GC-MS. Os resultados obtidos neste trabalho com H₂O₂ são mais semelhantes aos obtidos por Antunes et al. para o TBHP como oxidante em vez de H₂O₂. Estas diferenças no desempenho catalítico do complexo **32** podem dever-se em parte aos métodos aplicados na quantificação dos produtos serem diferentes, em particular na preparação de amostras e calibração.

Usando o ciclo-hexanol como substrato o único produto da reacção é ciclo-hexanona, obtido com um rendimento de 3% e 5%, às 24 h para os catalisadores **31** e **32** respectivamente, sugerindo que a cetona pode resultar da oxidação consecutiva do álcool. De acordo com a literatura, o sistema Cu(L)Br₂/TEMPO (L = 2,2'-bipiridina ou um ligando piridinapirazolo) oxida álcoois primários mas não álcoois secundários, e H₂O₂ não promove a actividade catalítica^[37, 43]. Por outro lado, um

complexo de cobre solúvel em água criado *in situ* a partir de CuCl_2 e o sal de potássio do ácido 2,2'-biquinolína-4,4'-dicarboxílico, catalisa selectivamente a oxidação dos álcoois secundários 1-hetero aril às correspondentes cetonas heteroaromáticas com TBHP sob condições suaves^[13].

Com o objectivo de aumentar a velocidade da reacção do ciclo-hexano, vários parâmetros foram testados, mas sem sucesso (conversões às 24 horas foram sempre inferiores a 4%), tais como; (i) duplicação da razão oxidante/substrato (isto é aplicando em $\text{CR2/H}_2\text{O}_2$); (ii) adicionando 0,1M de base (NaHCO_3)^[10] ou ácido (HNO_3)^[7] ao sistema ciclo-hexano/ $\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$; (iii) usando DCE, EtOH, MeOH ou um líquido iónico ($[\text{BMI}]\text{BF}_4$, BMI = 1-butilo-3-metilimidazolo) como co-solvente em vez de CH_3CN (conversões foram sempre inferiores a 2%); (iv) aumentando a razão $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (v/v) ou usando CH_3CN como único co-solvente (a água do meio reacçãoal deveu-se apenas à solução de oxidante adicionado); (v) aumento da temperatura de reacção para 50 °C. O facto de a variação da temperatura não aumentar a velocidade de reacção pode dever-se a desactivação parcial do catalisador e/ou aumento da decomposição competitiva do oxidante com o aumento de temperatura. Resultados semelhantes foram obtidos para a reacção do ciclo-octano, originando ciclo-octanona e ciclo-octanol como únicos produtos e a taxa de conversão mais elevada às 24 h foi de 4% (para o sistema $\text{CR1/H}_2\text{O}_2$).

Resultados um pouco melhores foram obtidos na oxidação do ciclo-hexano em ciclo-hexanol e ciclo-hexanona na presença do complexo $\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ (**32**), sob as condições CR3 (maiores quantidades de catalisador): 8,8% e 8,2% de conversão às 24 h para TBHP e H_2O_2 respectivamente. Estes resultados são relativamente bons, em comparação com outros publicados para a oxidação de ciclo-hexano com catalisadores de $\text{Cu}(\text{II})$. Por exemplo, para o complexo $[\text{Cu}(\text{etilenediamina})_2](\text{NO}_3)_2$ na oxidação do ciclo-hexano com TBHP em refluxo foram atingidos apenas 5% conversão às 24 h de reacção^[5]. Da mesma forma, os complexos de $\text{Cu}(\text{II})$ mononucleares contendo ligandos picolinato^[44] e *N,N*-bis(2-piridilmetil)- β -alanine-amida^[4] são fracos catalisadores em oxigenação. Por outro lado, os complexos de $\text{Cu}(\text{II})$ contendo os ligandos bis-(2-piridilmetil)amina^[8] e trietanolamina^[7] mostraram ser catalisadores ou precursores de catalisadores muito activos e selectivos na oxidação de ciclo-hexano com H_2O_2 (CH_3CN como solvente), à temperatura ambiente, originando rendimentos em ciclo-hexanol/ciclo-hexanona até 67% e 39% respectivamente, após 24 h.

5.5. Conclusões

Ao contrário do já publicado^[9], o complexo $\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ (**32**) mostrou ter uma actividade baixa como catalisador em fase homogénea na oxidação de ciclo-hexano com H_2O_2 como oxidante e uma mistura acetonitrilo/água como solvente à temperatura ambiente. Quando é usada uma razão molar oxidante:substrato:catalisador de 100:100:0,1 são convertidos 4% de ciclo-hexano numa

mistura de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona após 24 h de reacção. É possível uma conversão de 8% aumentando para o dobro a quantidade de oxidante e em dez vezes a quantidade de catalisador. O material suportado Zn-Al-BDC/Cu (**31**) tem um desempenho semelhante quando é usado como catalisador na mesma reacção.

Para os substratos estireno e etilbenzeno, oxidados por H₂O₂ ou TBHP, as reacções usando o complexo Cu(bipy)Cl₂ (**32**) são geralmente mais rápidas do que as do catalisador **31**. As razões para esta diferença podem ser a inacessibilidade de uma fracção dos sítios activos no LDH híbrido e/ou limitações de difusão, e a presença de espécies intercaladas com uma razão metal:ligando orgânico de 1:2 em vez de, ou em adição a, 1:1.

O tipo de oxidante influencia a variedade de produtos obtidos nas reacções de 24 h de etilbenzeno: ambos os catalisadores originam maioritariamente acetofenona, e os produtos secundários são maioritariamente fenóis e quinonas para H₂O₂ e peróxido de *tert*-butil 1-feniletilo para TBHP. Para o sistema estireno/ Zn-Al'-BDC/Cu (**31**), é obtida uma maior variedade de produtos (benzaldeído, ABz, 2HAF e acetofenona) para o TBHP do que para o H₂O₂ (apenas benzaldeído).

Experiências, levadas a cabo por titulação, mostram que o sistema com o catalisador Zn-Al-BDC/Cu (**31**) é significativamente mais eficiente que o sistema homogéneo com o complexo livre Cu(bipy)Cl₂ (**32**) em termos de gasto produtivo de oxidante (GPox), sob condições CR1 e para elevadas quantidades de catalisador.

Na oxidação do estireno usando TBHP como oxidante, o sólido **31** pode ser recuperado no fim do ciclo catalítico e usado num novo ciclo. Apesar de análises por ICP-AES indicarem não haver lixiviação de cobre, é perdida alguma actividade entre os dois ciclos.

5.6. Bibliografia

- [1] T. Punniyamurthy, L. Rout, *Coord. Chem. Rev.*, 252 (2008) 134.
- [2] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R.S. da Cruz, M.C. Guerreiro, D. Mandelli, E.V. Spinacé, E.L. Pires, *Appl. Catal. A: Gen.*, 211 (2001) 1.
- [3] I. Hermans, P. Jacobs, J. Peeters, *Chem Eur. J.*, 13 (2007) 754.
- [4] T. Okuno, S. Ohba, Y. Nishida, *Polyhedron*, 16 (1997) 3765.
- [5] U. Schuchardt, R. Pereira, M. Rufo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 135 (1998) 257.
- [6] S. Velusamy, T. Punniyamurthy, *Tetrahedron Lett.*, 44 (2003) 8955.
- [7] A.M. Kirillov, M.N. Kopylovich, M. V. Kirillova, E. Yu. Karabach, M. Haukka, M.F.C. Guedes da Silva, *Adv. Synth. Catal.*, 348 (2006) 159.
- [8] A.C. Silva, T.L. Fernández, N.M.F. Carvalho, M.H. Herbst, J. Bordinhão, A. Horn Jr, J.L. Wardell, E.G. Oestreicher, O.A.C. Antunes, *Appl. Catal. A: Chem.*, 317 (2007) 154.
- [9] F.P. Canhota, G.C. Salomão, N.M.F. Carvalho, O.A.C. Antunes, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 182.
- [10] Y. Li, M. Wu, W. Liu, Z. Yi, J. Zhang, *Catal. Lett.*, 123 (2008) 123.

- [11] P.G. Aubel, S.S. Khokhar, W.L. Driessen, G. Challa, J. Reedijk, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 175 (2001) 27.
- [12] H. Korpi, V. Sippola, I. Filpponen, J. Sipilä, O. Krause, M. Leskelä, T. Repo, *Appl. Catal. A: Chem.*, 302, (2006) 250.
- [13] J. Boudreau, M. Doucette, A. N. Ajjou, *Tetrahedron Lett.*, 47 (2006) 1695.
- [14] A.V. Malkov, D. Pernazza, M. Bell, M. Bella, A. Massa, F. Teplý, P. Meghani, P. Kočovský, *J. Org. Chem.*, 68 (2003) 4727.
- [15] B. Dutta, S. Jana, R. Bera, P.K. Saha, S. Koner, *Applied Catalysis a-Gen*, 318 (2007) 89.
- [16] R.A. Sheldon, I. Arends, H.E.B. Lemmers, *Catalysis Today*, 41 (1998) 387.
- [17] A.P. Wight, M.E. Davis, *Chemical Reviews*, 102 (2002) 3589.
- [18] M. Alizadeh, F. Farzaneh, M. Ghandi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 194 (2003) 283.
- [19] M. Ghadir, F. Farzaneh, M. Ghandi, M. Alizadeh, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 233 (2005) 127.
- [20] Y. Sato, M. Kagotani, T. Yamamoto, Y. Souma, *Appl. Catal. A: Chem.*, 185 (1999) 219.
- [21] Y. Sato, Y. Souma, *Catal. Surv. Jpn.*, 4 (2000) 65.
- [22] M. Borja, P.K. Dutta, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 5434.
- [23] P.K. Dutta, D.S. Robins, *Langmuir*, 10 (1994) 1851.
- [24] Z.P. Xu, P.S. Braterman, K. Yu, H. Xu, Y. Wang, C.J. Brinker, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 2750.
- [25] M. Keeton, A.B.P. Lever, B.S. Ramaswa, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 3185.
- [26] R.E. Wilde, T.K.K. Srinivasan, S.N. Ghosh, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 1017.
- [27] D.B. Brown, J.A. Donner, J.W. Hall, S.R. Wilson, R.B. Wilson, D. J. Hodgson, W.E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2635.
- [28] G. Centi, S. Perathoner, *Microporous and Mesoporous Materials*, 107 (2008) 3.
- [29] R.J.H. Clark, C.S. Williams, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 350.
- [30] N.P. Crawford, G.A. Melson, *J. Chem. Soc.A: Inorg. Phys. Theoretical*, (1969) 427.
- [31] M. Hernández-Molina, J. Gonzáles-Platas, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta*, 284 (1999) 258.
- [32] L. Lei, X. Xin, *J. Solid State Chem.*, 119 (1995) 299.
- [33] C.O'Sullivan, G. Murphy, B. Murphy, B. Hathaway, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1999) 1835.
- [34] G.A. van Albada, A. Mohamadou, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2004) 3733.
- [35] F.S. Stephens, P.A. Tucker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2293.
- [36] S. Gago, M. Pillinger, A.A. Valente, T.M. Santos, J. Rocha, I.S. Gonçalves, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 5422.
- [37] P. Gamez, I.W.C.E. Arends, R. A. Sheldon, J. Reedijk, *Adv. Synth. Catal.*, 346 (2004) 805.
- [38] K. Bahrnowski, R. Dula, M. Gasior, M. Łabanowska, A. Michalik, L. A. Vartikian, E.M. Serwicka, *Appl. Clay Sci.*, 18 (2001) 93.
- [39] M. Salavati-Niasari, *Journal of Molecular Catalysis a-Chem.*, 284 (2008) 97.
- [40] Z.R. Lu, Y.Q. Yin, D.S. Jin, *J. Mol. Catal.*, 70 (1991) 391.
- [41] C. Adhikary, R. Bera, B. Dutta, S. Jana, G. Bocelli, A. Cantoni, S. Chaudhuri, S. Koner, *Polyhedron*, 27 (2008) 1556.
- [42] P. Gamez, I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, J. Reedijk, *Adv. Synth. Catal.*, 346 (2004) 805.
- [43] J.S. Uber, Y. Vogels, D. van den Helder, I. Mutikainen, U. Turpeinen, W.T. Fu, O. Roubeau, P. Gamez, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2007) 4197.
- [44] D.T. Richens, S.L. Jain, A.C. Gale, *Inorg. React. Mech.*, 6 (2007) 169.

Considerações Finais

A presente dissertação teve como objectivo a preparação e caracterização de novos materiais pela intercalação de complexos metálicos em hidróxidos duplos lamelares e sua possível aplicação em reacções de catálise.

A primeira fase do trabalho consistiu na síntese de vários dioxocomplexos, com um núcleo *cis*- MO_2^{2+} ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) e ligandos de oxigénio, por mimetizarem o centro activo de várias enzimas e possuírem na sua maioria propriedades catalíticas. Estudos preliminares de catálise revelaram que os compostos sintetizados não possuíam actividade catalítica (provavelmente devido a serem compostos iónicos), mas foram efectuados estudos de caracterização no estado sólido para os complexos com os ligandos ácido di-hidroxibenzóicos devido ao interesse do estudo da interacção dos centros dioxometálicos com ligandos de interesse biológico. É de realçar a obtenção da primeira estrutura de um complexo dioxotungsténio com derivados do ácido 2,3-dihidroxibenzóico.

Posteriormente, face ao crescente interesse na funcionalização de materiais do tipo LDH com complexos organometálicos e tendo em conta que as propriedades dos complexos hóspedes na nano-estrutura híbrida resultante são muitas vezes diferentes do complexo isolado, escolheu-se o composto $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para efectuar estudos de intercalação. Foram analisados vários factores na síntese dos materiais funcionalizados com o LDH precursor (Zn-Al , Mg-Al e Li-Al), a temperatura de intercalação, o excesso de anião, e a mudança de metal no complexo a intercalar usando o complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{WO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Foi possível concluir que ocorre dimerização do complexo monomérico precursor (com uma razão $\text{Mo}:\text{catecolato}$ de 1:2) durante o contacto com os suportes LDH, resultando na co-intercalação de aniões $[\text{MoO}_2(3,4\text{-dhb})_2]^{m-}$ e $[\text{Mo}_2\text{O}_5(3,4\text{-dhb})_2]^{m-}$ em proporções que dependem do tipo de LDH suporte e das condições de reacção. Este fenómeno foi particularmente evidente para os sistemas de Zn-Al e Li-Al . Foi ainda possível concluir que as espécies intercaladas adoptam uma orientação que maximiza os aspectos geométricos de possíveis interacções de ligações de pontes de hidrogénio entre os grupos carboxilato e Mo=O do hóspede e os grupos hidroxilo do LDH hospedeiro.

De forma a estudar a aplicabilidade de LDHs em reacções de catálise foi preparado um LDH com pilares de 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato (BDC) e estudado como ligando sólido na reacção com o anião $[\text{MoO}_2(\text{NCS})_4]^{2-}$ de forma a preparar um catalisador heterogéneo contendo espécies do tipo $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{L})$. Os sistemas catalíticos que incluem o material híbrido e os complexos $[\text{PPh}_4]_2[\text{MoO}_2(\text{NCS})_4]$, $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$, $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{NCS})_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})_2$ e os oxidantes DMSO ou TBHP, mostraram-se capazes de oxidarem selectivamente álcool benzílico a benzaldeído com actividades moderadas. Foram efectuados ainda estudos de oxidação de ciclo-octeno onde a selectividade dos complexos de molibdénio foi melhorada pelo uso do líquido iónico $[\text{BMPy}]\text{BF}_4$ como solvente. Trabalhos futuros com vista a desenvolver este estudo, devem

ser dirigidos para a expansão destes sistemas a outros substratos e líquidos iónicos, assim como complexos contendo ligandos orgânicos diferentes.

Com o intuito de desenvolver a aplicação do LDH híbrido com pilares Zn-Al-BDC, foi estudada a imobilização do fragmento CuCl_2 , tendo-se obtido o novo material Zn-Al-BDC/Cu, que foi usado em reacções de catálise e estudado comparativamente ao complexo análogo $\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ na oxidação de substratos orgânicos, usando TBHP e H_2O_2 como oxidantes. Na oxidação de ciclo-hexano com H_2O_2 os catalisadores têm desempenhos semelhantes embora mais baixos do que em estudos já publicados com o $\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2$. Na oxidação de estireno e etilbenzeno as reacções são mais rápidas para o sistema homogéneo com o complexo $\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ e no caso do estireno a variedade de produtos obtidos mostrou-se dependente do oxidante usado. Experiências, levadas a cabo por titulação, mostram que o sistema com o catalisador Zn-Al-BDC/Cu é significativamente mais eficiente que o sistema com o complexo livre $\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ em termos de gasto produtivo de oxidante (GPox), podendo reutilizar-se o material intercalado embora com perda de actividade catalítica. Apesar de a caracterização do composto Zn-Al-BDC/Cu apontar para um material com espécies intercaladas com razão Cu:ligando maioritariamente de 1:1, só em trabalhos futuros e aplicando técnicas de caracterização específicas, como *e.g.* EXAFS na fronteira-K de Cu, se poderá clarificar este aspecto. Seria também interessante, no futuro, explorar o uso de outro tipo de materiais, mais porosos, como sílicas funcionalizadas com bipyridinas, para a imobilização do fragmento CuCl_2 para aplicação em reacções de oxidação.

Capítulo 6

Parte Experimental

ÍNDICE

6.1. Métodos de Caracterização

6.1.1. Análise elementar	158
6.1.2. Análise Termogravimétrica	158
6.1.3. Espectroscopia de Infravermelho (IV) e Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	158
6.1.4. Espectroscopia de Raman	160
6.1.5. Difracção de raios-X de pós	
Difracção de raios-X de pós convencional	161
Difracção de raios-X de com fonte de sincrontrão	161
6.1.6. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	
RMN de líquidos (^1H)	163
RMN de estado sólido (^{13}C)	163
6.1.7. Espectroscopia de Absorção de Raios X: EXAFS (“Extended X-Ray Absorption Fine Structure”)	164
6.1.8. Ensaios Catalíticos	168
6.1.9. Difracção de raio-X de cristal único	170

6.2. Síntese e caracterização de complexos e materiais

$[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1)	172
$[\text{NMe}_4]_2[\text{WO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	173
$[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(2,3\text{-Hdhb})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)	173
$[\text{NMe}_4]_2[\text{WO}_2(2,3\text{-Hdhb})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)	174
$[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3)_2]$ (5)	174
$[\text{NMe}_4]_2[\text{WO}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6)	174
$[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7)	175
$[\text{NMe}_4]_2[\text{WO}_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (8)	175
$[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1a)	176
Zn-Al- NO_3 (9)	176
Mg-Al- NO_3 (10)	177
Li-Al-Cl (11)	177
Zn-Al-Mo(50) (12)	177
Zn-Al-W(50) (13)	178

Mg-Al-Mo(50) (14)	178
Li-Al-Mo(100)A (15)	179
Desintercalação do LDH Li-Al-Mo(100)A	179
Li-Al-Mo(100)B (16)	179
Li-Al-Mo(50)A (17)	180
Li-Al-Mo(50)B (18)	180
Li-Al-Mo(50)C (19)	181
Li-Al-(3,4-Hdhb) (20)	181
MoO₂Cl₂(DMF)₂ (21)	181
[PPh₄][MoO₂(NCS)₄] (22)	182
MoO₂(NCS)₂(di-<i>t</i>Bu-bipy) (23)	182
23-DMSO	183
23-TBHP	183
Mo₂O₅(NCS)₂(di-<i>t</i>Bu-bipy)₂ (24)	184
Zn-Al-BDC (25)	184
Zn-Al-BDC/Mo (26)	185
MoO₂Cl₂(di-<i>t</i>Bu-bipy) (27)	185
MoO₂Cl₂(THF)₂ (28)	186
Zn-Al-NO₃ (29)	186
Zn-Al-BDC (30)	186
Zn-Al-BDC/Cu (31)	187
Cu(bipy)Cl₂ (32)	187
Bibliografia	188

6.1. Métodos de Caracterização

6.1.1. Análise elementar

As análises elementares de C, H e N foram realizadas no ITQB (Instituto de Tecnologia Química e Biológica), Oeiras, Portugal (por C. Almeida) e no Departamento de Química da Universidade de Aveiro (por Manuela Marques).

As análises de metais foram realizadas por ICP-AES (Plasma Acoplado Indutivamente – Espectroscopia de Emissão Atômica), da marca Jobin Yvon (JY 70 Plus) com uma câmara de spray ciclônica e um nebulizador Burgener Mira Mist, no laboratório central de análises, na Universidade de Aveiro (por L. Carvalho). Antes de serem analisadas por ICP-AES, as amostras (10 mg) foram dissolvidas num frasco de microondas e a cada frasco foi adicionado ácido nítrico, ácido clorídrico e umas gotas de ácido fluorídrico. De seguida as amostras foram colocadas no microondas com o seguinte programa: 3 minutos a 360 W de potência, 3 minutos a 0 W, 3 minutos a 360 W e assim sucessivamente até completarem um ciclo de 9 programas. Finalmente as amostras foram diluídas até perfazerem 100 mL de volume.

6.1.2. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica é um método com vasto campo de aplicação na caracterização do comportamento térmico dos materiais. É composto por um forno tubular de aquecimento eléctrico com amplitude até 1500°C, uma balança de alta resolução, uma unidade de condicionamento da atmosfera e um sistema computadorizado de colecta e tratamento de dados. A termogravimetria tem ainda as seguintes aplicações: utiliza-se para determinar transições de temperatura importantes, determinar o calor de fusão de um cristal e o seu grau de cristalização, estudar a cinética do metal, determinar o calor de formação e a pureza da amostra.

Estudos de termogravimetria foram realizados usando uns sistemas de termobalança Shimadzu TGA-50. A análise foi realizada para algumas amostras de forma a averiguar a estabilidade térmica dos compostos. As várias análises foram realizadas com aquecimento de 5 °C/min realizadas até à temperatura de 800 °C sob atmosfera de azoto.

6.1.3. Espectroscopia de Infravermelho(IV) e Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As moléculas ou átomos quando são excitados por radiação ultravioleta, visível ou infravermelha sofrem três tipos de transições quantizadas, cuja representação pode ser vista na Figura 6.1^[1].

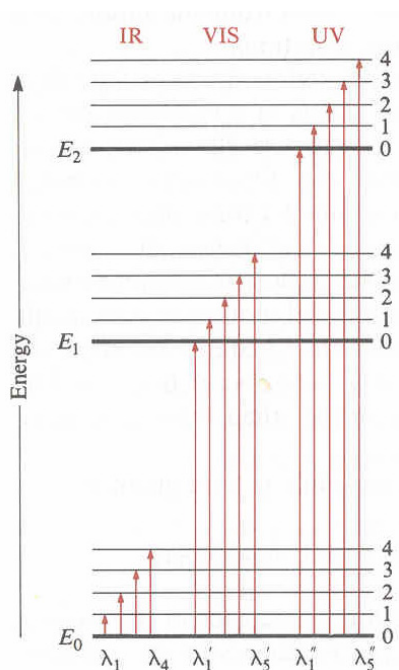


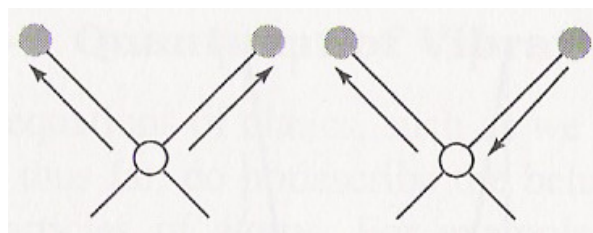
Figura 6.1: Diagrama de níveis de energia, mostrando as transições devidas à absorção de energia por uma partícula.

No caso da radiação UV-Vis, a radiação absorvida pela amostra origina a promoção de electrões do estado fundamental para orbitais de maior energia, enquanto a radiação IV, de menor energia, geralmente não é suficientemente energética para induzir transições electrónicas produzindo apenas transições no estado vibracional e rotacional no estado de mais baixa energia. As transições vibracionais surgem porque as moléculas têm uma multitude de níveis energéticos (estados vibracionais) quantizados associados às ligações que mantêm a molécula unida. Alguns tipos de vibrações moleculares podem ser vistos na Figura 6.2^[1, 2]. Os estados rotacionais das moléculas estão superimpostos aos estados vibracionais representados no diagrama de energia da Figura 6.1, e estão associados ao movimento rotacional da molécula à volta do seu centro de gravidade. A diferença de energia entre estados rotacionais é inferior às diferenças entre estados vibracionais por uma ordem de grandeza.

Os espectros de infravermelho foram registados no modo de transmissão com um espectrómetro Unicam Mattson Mod 7000 com transformada de fourier usando pastilhas de KBr como suporte sólido. As bandas são indicadas em número de onda (ν , cm^{-1}) com as seguintes intensidades: vs-muito forte, s-forte, m-média, w-fraca, sh-ombro, br-larga.

Os espectros de reflectância difusa UV-Vis foram registados no modo de transmissão com um espectrómetro JASCO V-560, usando MgO quer como referência quer como suporte sólido para diluir as amostras. As bandas são indicadas em comprimento de onda (λ , nm).

Elongação

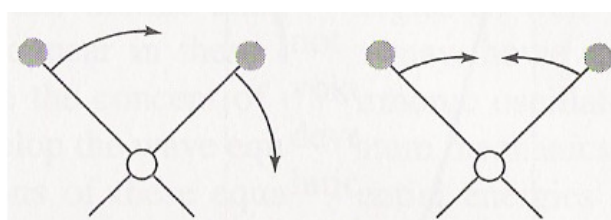


Simétrica

Assimétrica

Flexão

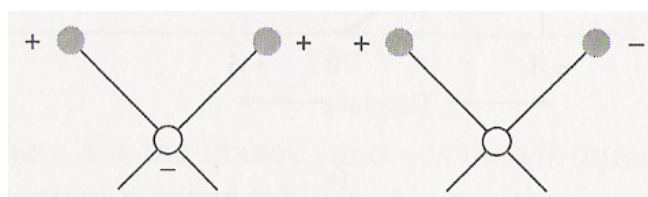
- No mesmo plano



Oscilação longitudinal

Deformação angular

- Fora do plano



Oscilação transversal

Oscilação de binário

Figura 6.2: Representação de tipos de vibrações moleculares. O sinal (+) indica um movimento da página para o leitor e o sinal (-) o movimento oposto.

6.1.4. Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman baseia-se na interação entre a luz e a molécula, na qual se obtém um fóton difundido com frequência diferente da do fóton incidente (colisão inelástica), produzindo um deslocamento no comprimento de onda da luz, resultante das transições entre estados moleculares. A espectroscopia de Raman é uma alternativa e uma forma complementar de medir os espectros vibracionais, em relação à espectroscopia de infravermelho, baseando-se nos mesmos princípios.

Os espectros de Raman foram registrados num espectrometro Bruker RFS100/S, com transformada de Fourier (laser Nd:YAG, excitação de 1064 nm, InGaAs detector). As bandas são

indicadas em número de onda (ν , cm^{-1}) com as seguintes intensidades: vs-muito forte, s-forte, m-média, w-fraca, sh-ombro.

6.1.5. Difracção de raios-X de pós

Difracção de raios-X de pós convencional

Permite caracterizar as amostras na forma de pós soltos ou agregados de materiais finamente divididos, e é útil para a determinação da cristalinidade e análise da estrutura cristalina.

Os difractogramas de Raios-X de pós foram realizados no Laboratório Central de Análises, na Universidade de Aveiro, num difractómetro Philips X'pert usando uma radiação Cu K_α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) filtrada por Ni, pela Doutora Rosário Soares e por mim.

Os difractogramas efectuados à temperatura ambiente foram registados com um passo de 0.02° e uma velocidade de varrimento de 10 s por passo. Os estudos de difracção em função da temperatura, foram realizados no mesmo espectrómetro, equipado com uma câmara de alta temperatura (Anton-Parr GmbH HTK16), contendo um filamento de aquecimento de platina e um termopar de Pt-Pt/Rh (10%). A amostra, em pó, foi colocada no filamento, que serviu também como porta-amostras. Utilizou-se uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ com um passo de 0.05° e uma velocidade de varrimento de 1 s por passo.

Difracção de raios-X de pós com fonte de sincrontrão

Os dados de raios-X de pós de alta resolução com fonte de sincrontrão, para as amostras Zn-Al- NO_3 , Li-Al-Cl, Li-AL-Mo(50)A e Li-AL-Mo(100)A, foram adquiridos à temperatura ambiente usando o difractómetro na linha de radiação ID31 da European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France^[3, 4]. A linha de radiação recebe raios-X de uma fonte de sincrontrão, operando com uma energia média de 6 GeV e uma corrente típica de 200 mA de um dispositivo ondulatório. A elevada razão sinal/ruído é devida à elevada intensidade da fonte de sincrontrão em combinação com o uso de um multianalisador de cristal de Si(111). O comprimento de onda monocromático empregue foi de $0,93370(2) \text{ \AA}$, que foi calibrado com o padrão de Si *NIST 640c* [parâmetro de célula certificado a) $5,4311946(92) \text{ \AA}$].

Amostras finamente moídas foram colocadas em capilares de borosilicato Hilgenberg (diâmetro 0,7 mm) e feitas rodar a 3 kHz durante a aquisição dos dados de forma a evitar efeitos de textura como a orientação preferencial de cristais individuais. Os dados foram recolhidos num modo contínuo ($-10^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$ de forma a eliminar o tempo morto de leitura com um passo convencional) no intervalo angular $2-25^\circ 2\theta$. As contagens de oito detectores, abrangendo

aproximadamente $8^\circ 2\theta$, foram normalizadas para darem passos de leitura equivalentes. Foram realizadas quatro aquisições para cada material no mesmo volume de amostra. Estes conjuntos de dados consecutivos não foram somados e normalizados, para obter um novo difractograma com razão sinal/ruído melhorada, porque os materiais se decompõem com o aumento de exposição à radiação; revelado pelo alargamento e diminuição de intensidade dos picos. Este efeito foi especialmente evidente nas impurezas dos LDHs Li-Al-Mo(50)A e Li-Al-Mo(100)A. Como as regiões angulares destas impurezas foram omitidas do tratamento dos difractogramas, apenas o alargamento com o aumento do ângulo parece afectar os difractogramas descritos.

Os difractogramas de raios-X de pós foram indexados usando o programa DICVOL04^[5], empregando as primeiras 15-20 reflexões bem definidas. Estas reflexões foram localizadas pelo algoritmo de procura de picos do programa FullProf.2k^[6, 7] e um erro absoluto fixado em cada linha de $0,003^\circ 2\theta$. As medidas das células unitárias foram obtidas com figuras-de-mérito elevadas. A análise das ausências sistemáticas observadas foi feita pelo programa Fullprof Suite em paralelo com o programa CHECKCELL^[8], levando à identificação dos grupos espaciais apropriados para cada material. Decomposições de Le Bail de perfil completo de difracção de pós foram calculadas usando o programa FullProf.2k com um fundo determinado pela interpolação linear entre pontos de rotura consecutivos (e escolhidos manualmente) nos difractogramas. Foram seleccionadas funções de perfil Pseudo-Voight ou Pearsons, com um oi dois parâmetros de correcção assimétrica, para gerar as linhas dos picos de difracção simulados, e a dependência angular da largura máxima a meia altura dos picos também foi levada em consideração empregando correcções Caglioti^[9]. O alargamento das reflexões individuais devido ao efeito de tamanho também foi considerado, escolhendo-se um modelo de tamanho para cristais em forma de lamelas com um vector determinante $[110]$ ^[10]. Não foi possível escolher uma função de forma de pico individual que descrevesse o difractograma inteiro para nenhum material. Este facto foi atribuído à degradação das amostras devido à radiação, que progressivamente alarga os picos com o aumento do ângulo 2θ , resultando numa discrepância na intensidade e largura de pico à meia altura observadas nos difractogramas simulados. No entanto, os dados de intensidade integrada foram usados em conjugação com o programa GFourier^[11] para reconstruir os mapas de densidade electrónica dos LDHs.

Foram realizadas resoluções da estrutura completa dos LDHs Li-Al-Cl e Li-Al-Mo(100)A usando os métodos directos do programa SIRPOW, incluído no programa EXPO2004 (versão 2.1)^[12]. Após a subtracção do fundo, por funções polinomiais individuais em intervalos angulares seleccionados, a intensidade de cada reflexão individual foi calculada por funções de perfil Pearson. Esta estratégia levou à localização inequívoca *ab initio* dos átomos de lítio e alumínio, providenciando assim evidência adicional da integridade estrutural das lamelas iónicas nos LDHs.

6.1.6. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica de caracterização que pode ser utilizada para estudar núcleos que apresentem momentos de spin diferentes de 1.

RMN de líquidos (^1H)

O núcleo do próton ^1H possui (tal como o electrão) momento de spin $I^{1/2}$. Perante um campo magnético externo, os momentos de spin alinham-se de forma paralela ou anti-paralela face ao campo externo.

Face a um campo magnético os dois momentos de spin têm ε diferentes em relação à intensidade do campo magnético. A aplicação de um campo magnético externo afecta o movimento dos electrões na nuvem electrónica, que por sua vez induzem novos campos magnéticos.

Assim, o campo induzido, é o oposto ao campo aplicado, dependendo da nuvem electrónica que os rodeia, os valores de H de diferentes núcleos sentem campos magnéticos afectivos diferentes. Podendo os núcleos estar mais ou menos protegidos do campo aplicado, resultando transições de spin a frequências diferentes.

A análise da amostra, uma vez que é sensível à presença de prótons, deve-se utilizar um solvente que contenha isótopos de hidrogénio em vez deste. Pode-se recorrer ao deutério (D) em vez de hidrogénio, porque tem momento magnético muito mais pequeno que o próton, absorve em campo muito mais alto e por isso não deixa assim qualquer registo na análise de ressonância magnética nuclear.

Num espectro de ^1H RMN, a intensidade do sinal é proporcional ao número de prótons que representa e a multiplicidade do sinal (s-singlete, d-duplete, t-triplete e m-multiplete) corresponde ao número de prótons existentes na vizinhança.

Os espectros RMN de ^1H e ^{13}C foram registados num espectrómetro 400 MHz Bruker Avance DPX-400. Os desvios químicos, expressos em ppm (δ), foram medidos usando como referência os tetrametilsilano (TMS) ($\delta = 0,0$ ppm).

RMN de Estado Sólido (^{13}C)

A aplicação de RMN ao estado sólido resolve alguns problemas colocados em RMN de líquidos, tais como, o caso de amostras insolúveis, ou que podem reagir com o solvente, e da perda da integridade estrutural do sólido quando em solução. Fornece-nos também informações acerca da estrutura das amostras, sobretudo quando se tratam de estruturas microcristalinas ou amorfas, para

as quais as técnicas de difracção de raios-X dão pouca informação. Todavia, surgem dois problemas: menor resolução e sensibilidade que no estado líquido.

As linhas espectrais em amostras líquidas são, geralmente, estreitas devido a movimentos isotrópicos rápidos. No entanto, em sólidos as linhas espectrais alargam devido a interações anisotrópicas estáticas a que os núcleos estão sujeitos. Para minimizar este efeito, existem várias técnicas que se podem usar para a realização de uma experiência de RMN de estado sólido, neste trabalho foram usadas as técnicas de MAS e o CP/MAS.

Na técnica de MAS (magic angle spinning) a amostra é posta a girar a alta velocidade segundo o ângulo mágico, cujo valor é $\theta = 54,74^\circ$, em relação ao campo aplicado, para o qual todas as interações se anulam. No caso de núcleos pouco abundantes, como o ^{13}C , o alargamento spectral é devido às interações dipolares com os prótons e as anisotropias dos desvios químicos dos próprios núcleos.

Para resolver o problema da sensibilidade, que está relacionado com a diluição natural de certos núcleos, como o ^{13}C e o ^{29}Si , Pines, Gibby e Waugh, em 1972, introduziram uma técnica de ressonância dupla conhecida como Polarização Cruzada (CP), descrita como uma forma de “remover” a magnetização de um núcleo abundante (como o ^1H) e transferi-la para um núcleo raro^[13].

A técnica CP/MAS, polarização cruzada com rotação segundo um ângulo mágico conduz a polarizações do núcleo de ^{13}C quatro vezes maiores do que as obtidas por relaxação do spin de rede. Durante o tempo de contacto a magnetização dos prótons é transferida para os carbonos. Quando o contacto termina deixam de ser irradiados e observa-se a sua relaxação.

Os espectros ^{13}C RMN de estado sólido foram registados a 125,76 MHz em espectrómetros Bruker Avance 400/500. Os espectros de ^{13}C RMN CP/MAS foram registados com pulso de 90° de 3,5 μs para ^1H , 2 ms de tempo de contacto, razões de rotação de 7 kHz e 9kHz e intervalos de tempo entre cada ciclo de 4s.

6.1.7. Espectroscopia de Absorção de Raios X: EXAFS (“Extended X-Ray Absorption Fine Structure”)

Quando fotões incidentes num átomo têm energia suficiente para excitar um electrão das camadas mais internas deste, normalmente da camada K (1s) ou L_{III} (2p), observa-se um aumento abrupto do coeficiente de absorção que é designado por fronteira de absorção (Figura 6.1). A energia à qual ocorre este “salto” depende da energia de ligação dos electrões ao átomo, sendo por isso característica de cada elemento químico^[14-16].

Na técnica de EXAFS, regista-se o coeficiente de absorção de raios-X para um determinado átomo em função da energia do feixe incidente, para valores entre 30-1000 eV superiores à energia da fronteira de absorção (Figura 6.3).

A técnica de XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) incide, por sua vez, na zona próxima da fronteira (Figura 6.3) e é considerada uma impressão digital da estrutura tridimensional local^[17].

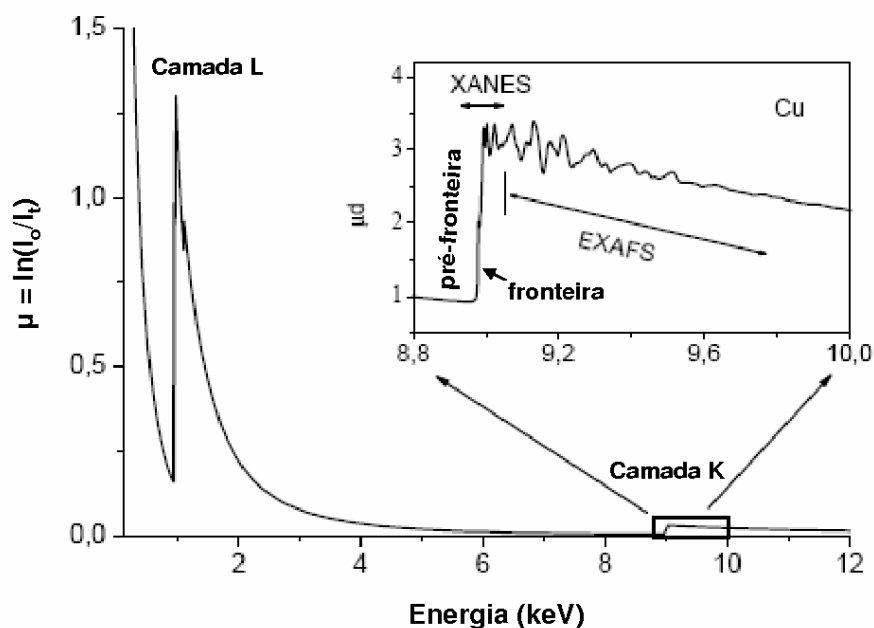


Figura 6.3: Representação do coeficiente de absorção (μ), nas camadas L e K, em função da energia da radiação incidente, para os átomos de cobre. I_0 corresponde à intensidade da radiação incidente e I_t à intensidade do feixe transmitido pela amostra. A área expandida mostra o sinal de XANES e EXAFS para a camada K^[18].

As energias das camadas K e L são características de cada elemento, logo a escolha adequada do intervalo de energias da radiação incidente torna possível a excitação selectiva do elemento desejado em cada amostra. Deste modo, as técnicas de EXAFS e XANES são específicas para cada elemento e independentes do estado físico da matéria. Além disso podem ser aplicadas quer a sistemas ordenados, quer a sistemas desordenados, mesmo para baixas concentrações do átomo absorvente. A espectroscopia de EXAFS é uma técnica de curto alcance, pois normalmente não se obtêm resultados que ultrapassem o raio de 5 Å do átomo em análise.

Quando um electrão das orbitais mais internas do átomo é excitado, pela radiação incidente, produz-se um fotoelectrão, que pode ser considerado como uma onda esférica fotoelectrónica, com origem no átomo absorvente, que interfere com os átomos vizinhos. Estes, por seu turno, dispersam a onda fotoelectrónica inicial e emitem novas ondas fotoelectrónicas (Figura 6.4 (B)). Daqui resultam interferências construtivas e destrutivas entre a onda inicialmente emitida e as emitidas

pelos átomos vizinhos que originam as oscilações observadas no espectro de absorção (Figura 6.4 (C)). A interferência construtiva entre duas ondas fotoelectrónicas produz um máximo nas oscilações e a interferência destrutiva origina um mínimo. Estas oscilações dependem do número e do tipo de átomos vizinhos, da distância a que estes se encontram do átomo absorvente e do comprimento de onda do fotoelectrão.

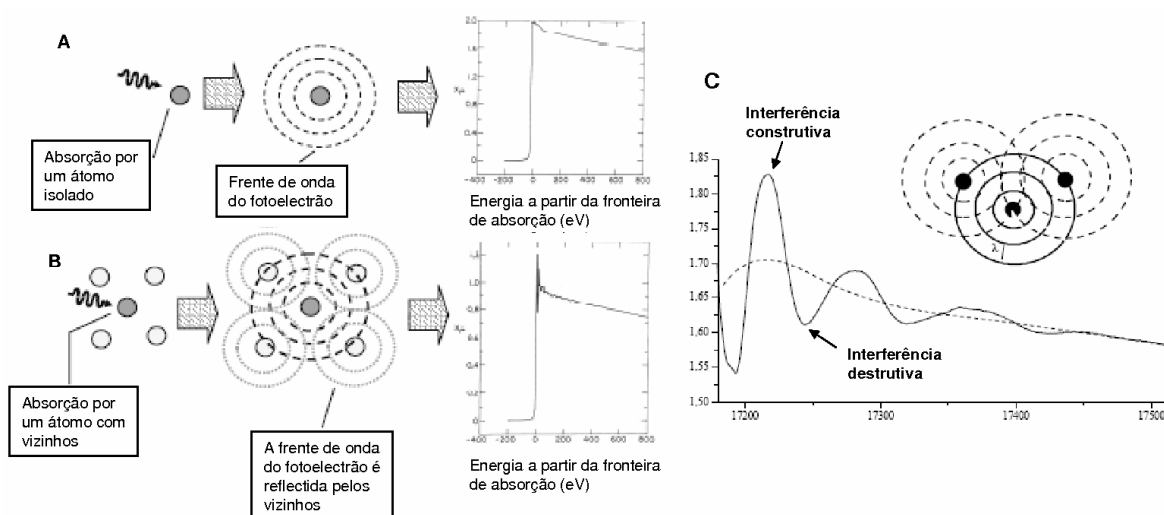


Figura 6.4: Espectros de absorção para o Kriptón no estado gasoso (A) e para o Kriptón absorvido em grafite (B). Em A, o coeficiente de absorção decresce uniformemente após a fronteira de absorção, enquanto em B, devido aos efeitos de interferência entre a onda inicialmente emitida e as ondas emitidas pelos átomos vizinhos, o coeficiente de absorção apresenta pequenas oscilações (após a fronteira de adsorção)^[14]. Em C mostram-se, em detalhe, as oscilações provocadas por esta interferência^[18].

A fase e a amplitude de retrodispersão são quantidades específicas de cada elemento o que torna possível a identificação dos átomos vizinhos de um dado elemento. Os elementos mais leves possuem menor poder dispersante que os mais pesados sendo, por isso, mais difíceis de detectar. Importa ainda salientar que os elementos vizinhos na Tabela Periódica apresentam amplitudes e fases de retrodispersão semelhantes, o que torna a sua diferenciação quase impossível^[19].

A forma mais adequada de analisar os dados de EXAFS é através da análise das transformadas de Fourier do sinal, que nos fornece uma distribuição radial à qual estão associados os vários picos correspondentes às várias esferas que circundam o átomo em estudo. Cada esfera pode ser definida por um átomo ou um conjunto de átomos do mesmo elemento que se situam à mesma distância do átomo absorvente.

Após a identificação dos átomos vizinhos do elemento em estudo, importa determinar vários parâmetros: número de coordenação, distância do átomo em análise aos átomos vizinhos, e o factor de Debye-Waller (σ^2) que traduz a desordem estrutural e térmica, através da simulação do espectro experimental. O espectro de EXAFS teórico pode ser obtido a partir de um composto modelo de

estrutura conhecida ou pode ser simulado manualmente pelo investigador. Para tal existem vários programas computacionais.

Até à década de 80, a utilização da espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) era limitada devido às fontes de radiação contínua disponíveis na altura. Com o desenvolvimento e a implantação de vários sincrotrões, esta espectroscopia passou a ser largamente utilizada, uma vez que estas fontes de radiação permitem a obtenção de espectros com uma boa relação sinal/ruído^[17].

O sincrotrão é um equipamento que produz uma radiação de intensidade elevada, na região dos raios-X. Esta radiação é produzida quando cargas eléctricas, normalmente electrões, são aceleradas a grandes velocidades e deflectidas por campos magnéticos. Estas cargas percorrem uma trajectória curva, fechada, dentro de um sistema em ultra-vácuo, designada por anel de armazenamento (Figura 6.5).

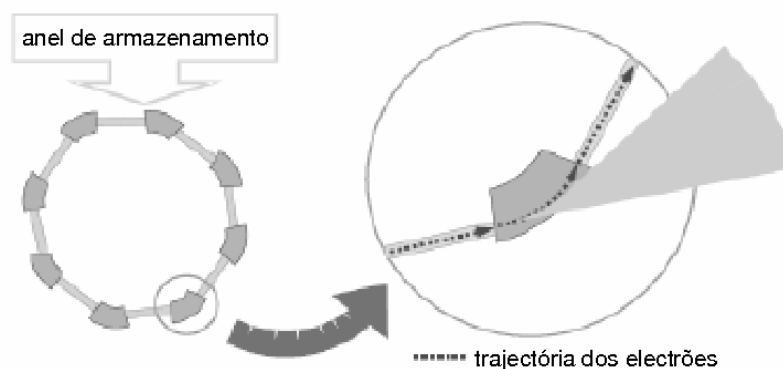


Figura 6.5: Esquema de funcionamento de um sincrotrão. A radiação emitida pela deflexão do feixe de electrões nos dipólos é desviada para a direcção tangencial à trajectória descrita pelas partículas, formando um leque. Dessa radiação emitida, uma parte é retirada para ser “aproveitada” como instrumento de prova numa série de ensaios realizados dentro do laboratório de luz do sincrotrão^[14].

O número de laboratórios que possuem um acelerador de partículas adequado para a produção de radiação sincrotrão é ainda limitado, mas existem alguns na Europa (França, Inglaterra, Suécia, Alemanha, Itália), na Rússia, no Brasil, no Japão e nos Estados Unidos da América.

A Figura 6.4 representa esquematicamente uma linha de EXAFS. A aquisição de dados pode ser realizada de dois modos diferentes: transmissão, utilizado para amostras concentradas, no qual as câmaras de ionização para as medidas de intensidade são colocadas em linha recta e fluorescência, para amostras diluídas ou extremamente finas, no qual o detector não se situa a seguir à amostra, mas sim a 90° do feixe incidente. O monocromador selecciona a região de energia de raios-X pretendida.

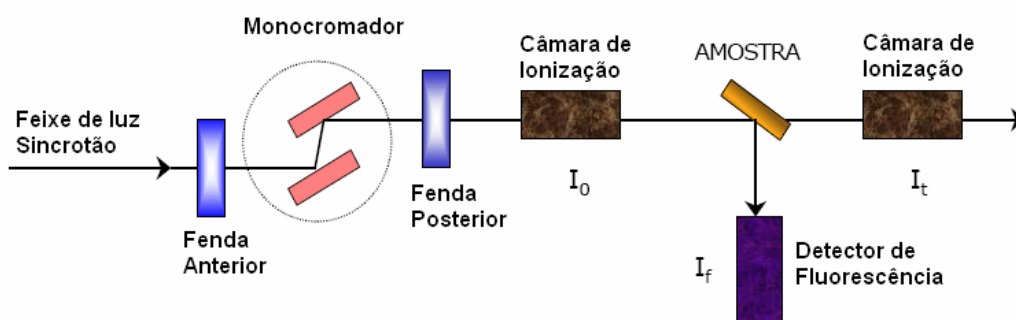


Figura 6.4: Esquema de montagem de uma linha de EXAFS. Para medidas de transmissão o sinal detectado corresponde a $\ln(I_0/I_t)$ e para o modo de fluorescência a $\ln(I_f/I_0)$ ^[17].

As experiências que permitiram determinar a estrutura fina para além da fronteira de absorção de raios-X (EXAFS e XANES), foram realizadas pelo Doutor Martyn Pillinger (CICECO), na Estação 16.5 do Daresbury Laboratory Synchrotron Radiation Source (DL SRS).

Os espectros de EXAFS da fronteira K de molibdénio para os diferentes materiais foram obtidos operando a 2 GeV com correntes entre 150 e 230 mA. O cristal monocromador Si(220) foi desalinhado para 70% da sua resposta máxima para serem suprimidas contaminações harmónicas do sinal. Todos os dados foram recolhidos em modo de transmissão, utilizando amostras sólidas, diluídas quando necessário com nitrato de boro (BN), e compactadas em pastilhas de 13 mm. Os varrimentos foram definidos para registar a região de pré-fronteira em intervalos de 10 eV e a região de pós-fronteira em intervalos de 0.04 \AA^{-1} , originando um tempo total de aquisição de aproximadamente 40 minutos por varrimento. Em alguns casos, houve varrimentos acumulados para aumentar a qualidade dos dados. Para calibração e subtração da linha de fundo foi utilizado o programa EXCALIB (DL SRS) e PYSPLINE^[20]. Os espectros foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados aplicado aos dados de EXAFS k^3 ponderados, não filtrados por Transformada de Fourier, através do programa EXCURVE (versão EXCURVE 98^[21]), utilizando a teoria da onda curva^[22, 23]. Os cálculos foram efectuados considerando apenas as contribuições do efeito de interferência unidireccional (“*single scattering*”) e os desvios de fase foram obtidos com este programa, usando os cálculos *ab initio* baseados no esquema de Hedin Lundqvist/von Barth. Para cada simulação de EXAFS a validade dos parâmetros extra foi verificada pelo método comparativo reduzido χ^2 ^[24-26].

6.1.8. Ensaio Catalíticos

As reacções de oxidação catalítica de olefinas em que se utilizaram as amostras de molibdénio e cobre (complexos e materiais) como catalisadores, em fase líquida foram levadas a cabo ao ar (pressão atmosférica) num reactor (fechado, de borosilicato, com um volume de 10 mL)

equipado com agitação magnética mergulhado num banho de óleo. Estes estudos foram efectuados pela Doutora Anabela Valente (CICECO), Doutora Maria Salette Balula (CICECO) e pela Lic. Patrícia Neves.

Ensaio catalítico (Capítulo 4) dos compostos $[\text{PPh}_4]_2[\text{MoO}_2(\text{NCS})_4]$ (22), $\text{MoO}_2(\text{NCS})_2(\text{di-}i\text{Bu-bipy})$ (23), $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{NCS})_4(\text{di-}i\text{Bu-bipy})_2$ (24), Zn-Al-BDC/Mo (26).

Os substratos usados foram o ciclo-hexanol, álcool benzílico e ciclo-octeno, e os oxidantes foram DMSO, PhIO, H_2O_2 (30% aquoso) e TBHP em decano (5,5 M). A não ser que seja referido, as reacções foram levadas a cabo sem adição de solvente. Para monitorizar as reacções, retiraram-se amostras periodicamente e analisaram-se usando um cromatógrafo Varian 3800 GC equipado com uma coluna capilar (SPB-5, 30 m \times 0,25 mm para as reacções com ciclo-octeno ou CP WAX 52CB, 30 m \times 0,53 mm para a oxidação dos álcoois) e um detector de ionização de chama. A quantificação dos produtos foi efectuada por adição de *n*-nonano ou undecano como referências internas (adicionados após a reacção), e foram identificados por cromatografia gasosa-espectrometria de massa (Trace GC 2000 Series (Thermo Quest CE Instruments) - DSQ II (Thermo Scientific)), usando He como gás de arrasto.

Ensaio catalítico (Capítulo 5) dos compostos Zn-Al-BDC/Cu (28) e $\text{Cu}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ (29).

Os substratos usados foram o estireno, etilbenzeno, ciclo-hexano e ciclo-octano usando H_2O_2 (30% aquoso) ou TBHP (70% aquoso) como oxidante e uma mistura de acetonitrilo/água como solvente. Todas as reacções foram efectuadas a 25 °C. Foram usadas três condições reaccionais diferentes (CR*i*, *i* = 1, 2, 3) com um volume total igual para todas as experiências de 2,5 mL: **CR1**, catalizadores **28** ou **29** numa quantidade equivalente a 1,7 μmol de Cu, 1,9 mmol de substrato, 1,9 mmol de oxidante, razão MeCN : H_2O (v/v) de 2,4; **CR2**, catalizadores **28** ou **29** numa quantidade equivalente a 1,7 μmol de Cu, 1,9 mmol de substrato, 3,8 mmol de oxidante, razão MeCN : H_2O (v/v) de 4,2; **CR3**, catalizadores **28** ou **29** numa quantidade equivalente a 17 μmol de Cu, 1,9 mmol de substrato, 3,8 mmol de oxidante, razão MeCN : H_2O (v/v) de 4,2. Foram ainda efectuadas experiências usando 1,2-dicloroetano, etanol ou metanol como co-solvente alternativo ao acetonitrilo.

As misturas reaccionais apresentavam-se homogêneas com estireno e etilbenzeno. Com ciclo-hexano e ciclo-octano, forma-se uma fase orgânica separada (por cima), e foi por isso adicionado acetona (2 mL) após 24 h para homogeneizar a mistura e evitar irreproducibilidade nas

amostras. Undecano foi usado como referência interna (adicionado após a reação). Foram retiradas amostras após 24 h de reação e analisadas imediatamente usando um cromatógrafo Varian 3800 GC equipado com um detector FID e uma coluna capilar (CP WAX 52CB, 30 m × 0,53 mm para o ciclo-hexano e o ciclo-octano, ou SPB-5, 20 m × 0,25 mm para as reações com estireno e etilbenzeno), usando He como gás de arrasto. Para a quantificação dos produtos foi usado o método de adição de padrão (para lidar com efeitos de matriz), e foram identificados por cromatografia gasosa-espectrometria de massa (HP 5890 Series II GC; HP 5970 Series Mass Selective Detector), usando He como gás de arrasto.

6.1.9. Difrração de raio-X de cristal único

Os cristais dos complexos **1-4**, **1-Mg** e **1a** foram recolhidos da solução de cristalização (solução aquosa dos complexos, e no caso do cristal **1-Mg** a solução aquosa continha 1 eq. de MgCl_2) e montados numa fibra de vidro e cobertos com o óleo de vácuo FOMBLIN Y perfluoropoliéter (LVAC 15/6)^[27]. Os dados de Difrração de raio-X de cristal único foram recolhidos num difractorómetro Bruker X8 APEX-II equipado com monocromador de grafite e fonte de radiação Mo K_α ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$), e controlado por um conjunto de software APEX2^[28]. As imagens foram processadas recorrendo a um conjunto de programas SAINTPlus^[29]. Os conjuntos de dados integrados dos compostos **1-4** foram corrigidos para absorção usando um método de “multi-scan” implementado no programa SADABS^[30]. Os dados do complexo **1-Mg** foram recolhidos com um difractorómetro Nonius Kappa com detector de área (*charge-coupled device-CCD-Detector*) equipado com monocromador de grafite e fonte de radiação Mo K_α ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$), equipado com um crióstato Oxford Cryosystems e controlado pelo programa Collect^[31]. Neste último composto, as imagens foram processadas usando os programas Denzo e Scalepack^[32], e os dados foram corrigidos para absorção pelo método empírico implementado no programa Sortav^[33, 34].

As estruturas dos complexos **1-4** foram resolvidas pelos métodos directos do programa SHELXS-97^[35, 36], que permitiu a localização directa dos átomos mais pesados, e os restantes átomos que não os de hidrogénio foram localizados por mapas de diferenças de Fourier calculados a partir de refinamentos sucessivos pelo método dos mínimos quadrados de sucessivas matrizes completas em F^2 usando o programa SHELXL-97^[36, 37]. No caso do complexo **1-Mg** foi escolhido o grupo espacial $P\bar{1}$ e a estrutura foi resolvida recorrendo ao algoritmo Patterson com implementado pelo programa SHELXS-97^[36, 37], que permitiu a localização imediata dos centros de Mo^{6+} e de Mg^{2+} , e os restantes átomos que não os de hidrogénio foram localizados por mapas de diferenças de

Fourier calculados a partir de refinamentos sucessivos pelo método dos mínimos quadrados de sucessivas matrizes completas em F^2 usando o programa SHELXL-97.

Em todas as estruturas, os átomos de hidrogénio ligados a carbonos foram localizados nas suas posições ideais usando as instruções apropriadas *HFIX* do programa SHELXL (43 para os aromáticos e 137 para os grupos metilo terminais) e incluídos nos ciclos de refinamento subsequentes numa aproximação progressiva-dinâmica com os parâmetros de deslocamento termais isotrópicos (U_{iso}) fixados a 1,2 ou 1,5 vezes U_{eq} , respectivamente, do átomo de carbono a que estão ligados. A não ser quando é referido, os átomos de hidrogénio associados ao grupo –OH dos ligandos orgânicos e moléculas de água eram marcadamente visíveis nos mapas de diferenças de Fourier, e incluídos nos subsequentes ciclos de refinamento com as distâncias O–H e H...H restringidas a 0,95(1) e 1,45(1) Å, respectivamente (de forma a garantir uma geometria química razoável para estas moléculas), e usando uma aproximação progressiva-dinâmica com o parâmetro termal isotrópico de deslocamento fixado a 1,5 vezes U_{eq} do átomo de oxigénio ao qual se encontram ligados. No composto **1-Mg**, apesar de o átomo de hidrogénio [H(10)] associado ao grupo ácido carboxílico protonado ser marcadamente visível nos mapas de diferenças de Fourier calculados em sucessivos refinamentos, a sua posição no final foi incluída no modelo da estrutura cristalina final pelo emprego da instrução *AFIX 147* do programa SHELXL (de forma a otimizar a interacção da ponte de hidrogénio com outro ligando da vizinhança) numa aproximação progressiva-dinâmica com U_{iso} fixado a $1.5 \times U_{eq}[\text{O}(10)]$.

Nos compostos **3** e **1-Mg** um dos catiões $[\text{NMe}_4]^+$ apresentava-se severamente afectado por desordem térmica estrutural à volta do átomo de azoto; assim, este catião foi modelado cristalograficamente em duas posições distintas (com uma ocupação média de 50% para cada posição) no complexo **3** e em três posições distintas com uma média de ocupação de 50%, 30% e 20% no composto **1-Mg** (as médias de ocupação foram calculadas a partir de modelação estrutural com parâmetros refináveis nos factores de ocupação). Os átomos de carbono de cada posição cristalográfica única do catião $[\text{NMe}_4]^+$ foram refinados recorrendo a parâmetros isotrópicos de deslocamento (um para cada posição). De forma a assegurar geometrias quimicamente aceitáveis para este catião, nos complexos **3** e **1-Mg**, as distâncias N–C e C...C das duas partes independentes na estrutura cristalina foram também restringidas a valores comuns ultimamente refinados a 1,49(1) e 2,43(1) Å, respectivamente.

No composto **1-Mg**, o numero relativamente elevado de moléculas de água desordenadas na cristalização provocam uma densidade electrónica significativamente pouco definida. Assim foram usadas as subrotinas SQUEEZE^[38], incluídas no programa PLATON^[39, 40], de forma a eliminar a contribuição da densidade electrónica destas moléculas de água desordenadas presentes nos vazios da estrutura cristalina acessíveis às moléculas de solvente. Os dados calculados pelas subrotinas

SQUEEZE também permitiram a localização directa a partir de mapas de diferença de Fourier dos átomos de hidrogénio associados às moléculas de água coordenadas ao catião Mg^{2+} . Estes átomos de hidrogénio foram incluídos no modelo estrutural e refinado (contra os dados originais) com as distâncias O–H e H...H restringidas a 0,95(1) e 1,55(1) Å, respectivamente (de forma a assegurar uma geometria quimicamente razoável), e usando um modelo dinâmico com um parâmetro isotrópico de deslocamento fixado a $1,5 \times U_{\text{eq}}$ do átomo ao qual estão ligados.

Os estudos de raios-X de cristal único foram efectuados pelo Doutor Filipe A. Almeida Paz e pelo Doutor Luís Cunha-Silva.

6.2. Síntese e caracterização de complexos e materiais

O método usado na síntese dos complexos foi similar ao descrito na literatura^[41] com alteração na quantidade de excesso de ligando e de contra ião de forma a facilitar a purificação dos compostos.

O complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhb})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) foi preparado pelo refluxo, durante 14 h, de uma solução aquosa contendo ácido molíbdico ($\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 2,5 equivalentes de ácido 3,4-dihidróxido benzóico (3,4- H_3dhd) e 2,4 equivalentes de tetrametilamónio pentahidratado ($[\text{NMe}_4]\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). A solução resultante foi filtrada a quente e a solução filtrada seca sob vácuo. O sólido encarnado resultante foi lavado exaustivamente com Et_2O (quente), THF e CH_2Cl_2 sendo posteriormente redissolvido em H_2O e seco sob vácuo a 80 °C durante 4 h.

O mesmo método foi seguido para os outros complexos mudando apenas o ligando e usando ácido tungstico (H_2WO_4) para os complexos de W. No caso dos complexos com ácido benzílico (**5** e **6**), em vez de terem sido redissolvidos em H_2O , após as lavagens, foram deixados novamente em agitação com Et_2O durante algumas horas antes de serem secos sob vácuo.

$[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhd})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

Sólido vermelho. Rendimento: 90%. *Análise elementar calculada para $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{MoN}_2\text{O}_{16}$* (688,54): C, 38,38; H, 6,44; N, 4,62%. *Análise elementar experimental*: C, 38,15; H, 6,65; N, 4,85%. IV (KBr, cm^{-1}): 3419 (br), 3190 (br), 3013 (w), 2593 (sh), 2163 (sh), 2032 (w), 1885 (w), 1681 [m, $\nu(\text{C}=\text{O})$], 1581 [m, $\nu(\text{C}=\text{C})$], 1534 (w), 1488 [m, $\nu(\text{C}=\text{C})$], 1364 (m), 1273 [s, $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{cat}}$], 1221 (w), 1117 (m), 1095 (w), 948 (vs), 900 [m, $\nu_{\text{sim}}(\text{Mo}=\text{O})$], 869 [m, $\nu_{\text{assim}}(\text{Mo}=\text{O})$], 823 (m), 775 (m), 651 (s), 517 (w), 493 (w), 454 (w), 398 (w), 365 (w) 317 (w). Raman (cm^{-1}): 3031, 2981, 2925, 2823, 1675, 1579, 1496, 1450, 1425, 1341, 1281, 1223, 1119, 1095, 949, 901, 866, 825, 780, 755, 636, 601, 488, 456, 401, 373, 318, 273, 226. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O , SiMe_4 , ppm): δ = 7,28

(q, 2H ($H^6/H^{6'}$), 7,24 (d, 2H, ($H^2/H^{2'}$)), 6,79 (d, 2H ($H^5/H^{5'}$)) 2,99 (s, 24H, NMe₄). $^{13}C\{^1H\}$ CP/MAS NMR (500 MHz, SiMe₄, ppm): δ = 170,16 (-CO₂H); 161,70 (C⁴); 156,68 (C³) 123,89 (C_{aromático}); 113,48 (C_{aromático}).

[NMe₄]₂[WO₂(3,4-Hdhb)₂] \cdot 6H₂O (2)

Sólido esverdeado. Rendimento: 91%. *Análise elementar calculada para C₂₂H₄₄WN₂O₁₆ (776,45):* C, 34,03; H, 5,71; N, 3,61%. *Análise elementar experimental:* C, 34,23; H, 5,55; N, 3,85%. IV (KBr, cm⁻¹): 3436 (br), 3238 (br), 3019 (m), 3013 (m), 2962 (m), 2784 (w), 2619 (w), 2165 (vw), 2056 (vw), 1880 (vw), 1676 [m, ν (C=O)], 1586 [m, ν (C=C)], 1535 (m), 1487 [vs, ν (C=C)], 1445 (m), 1425 (m), 1403 (m), 1396 (s), 1383 (s), 1366 (s), 1271 [vs, ν (C-O)_{cat}], 1232 (s), 1217 (s), 1116 (m), 1096 (w), 957 (m), 947 (vs), 915 [s, ν_{sim} (Mo=O)], 862 [m, ν_{assim} (Mo=O)], 825 (m), 807 (m), 791 (m), 776 (m), 760 (m), 743 (m), 654 (s), 634 (m), 578 (w), 523 (m), 500 (m), 456 (w), 394 (w), 363 (m). Raman (cm⁻¹): 3031m, 2980w, 2925w, 2826w, 1684w, 1582s, 1497m, 1450m, 1426m, 1343s, 1283m, 1218w, 1108w, 948m, 916s, 824w, 754m, 638w, 454w, 364w 225w. 1H NMR (300 MHz, D₂O, SiMe₄, ppm): δ = 7,29 (q, 2H, ($H^6/H^{6'}$)), 7,26 (d, 2H, ($H^2/H^{2'}$)), 6,79 (d, 2H, ($H^5/H^{5'}$)), 3,01 (s, 24H, NMe₄).

[NMe₄]₂[MoO₂(2,3-Hdhb)₂] \cdot 2H₂O (3)

Sólido vermelho. Rendimento: 85%. *Análise elementar calculada para C₂₂H₃₈MoN₂O₁₃ (616,47):* C, 42,86; H, 5,89; N, 4,54%. *Análise elementar experimental:* C, 43,12; H, 5,64; N, 4,85%. IV (KBr, cm⁻¹): 3468 (br), 3421 (br), 3026 (m), 2698 (w), 2579 (w), 2494 (w), 1973 (vw), 1693 [vs, ν (C=O)], 1636 (m), 1592 [s, ν (C=C)], 1556 (m), 1509 (m), 1477 [vs, ν (C=C)], 1444 (s), 1421 (m), 1350 (w), 1298 [s, ν (C-O)_{cat}], 1259 (s), 1249 (s), 1228 (s), 1216 (s), 1163 (w), 1126 (w), 1060 (w), 1055 (w), 977 (w), 951 (m), 905 [s, ν_{sim} (Mo=O)], 888 (m), 872 [s, ν_{assim} (Mo=O)], 848 (m), 756 (s), 743 (m), 730 (m), 670 (m), 625 (m), 565 (w), 539 (m), 512 (m), 458 (w), 396 (w), 377 (w), 352 (m), 325 (m), 313 (w), 286 (m). Raman (cm⁻¹): 3026, 2959, 2926, 2825, 1695, 1595, 1561, 1478, 1445, 1351, 1301, 1260, 1228, 1164, 1129, 1061, 981, 953, 905, 871, 852, 755, 677, 627, 560, 515, 484, 457, 396, 377, 355, 327, 260, 236, 185, 138, 95. 1H NMR (300 MHz, D₂O, SiMe₄, ppm): δ = 7,16 (dd, 2H ($H^6/H^{6'}$)), 6,78 (dd, 2H ($H^4/H^{4'}$)), 6,50 (t, 2H ($H^5/H^{5'}$)), 2,98 (s, 24H, NMe₄).

[NMe₄]₂[WO₂(2,3-Hdhhb)₂·2H₂O (4)

Sólido esverdeado. Rendimento: 87%. *Análise elementar calculada para C₂₂H₃₆WN₂O₁₂ (704,38):* C, 37,51; H, 5,15; N, 3,98%. *Análise elementar experimental:* C, 37,88; H, 5,32; N, 4,38%. IV (KBr, cm⁻¹): 3429 (br), 3020 (w), 3013 (w), 2962 (w), 2837 (w), 2732 (w), 2677 (w), 2470 (w), 1912 (w), 1837 (w), 1632 [m, ν(C=O)], 1573 [s, ν(C=C)], 1548 (vs), 1487 [vs, ν(C=C)], 1446 (s), 1392 (s), 1342 (w), 1266 [s, ν(C-O)_{cat}], 1215 (w), 1156 (w), 1064 (w), 985 (w), 956 (sh), 948 (sh), 908 [m, ν_{sym}(Mo=O)], 862 [m, ν_{assim}(Mo=O)], 840 (w), 798 (m), 769 (m), 745 (w), 672 (m), 647 (w), 586 (w), 545 (w), 473 (w), 457 (w), 381 (w), 354 (w). Raman (cm⁻¹): 3031, 3028, 2979, 2958, 2924, 2820, 1586, 1553, 1532, 1453, 1393, 1335, 1272, 1250, 1150, 1121, 1062, 1024, 950, 908, 861, 801, 755, 687, 670, 588, 567, 522, 456, 373, 340, 279, 254. ¹H NMR (300 MHz, D₂O, SiMe₄, ppm): δ = 7,23 (dd, 2H (H⁶/H^{6'})), 6,89 (dd, 2H, (H⁴/H^{4'})), 6,66 (t, 2H (H⁵/H^{5'})), 3,02 (s, 24H, NMe₄).

[NMe₄]₂[MoO₂(C₁₄H₁₀O₃)₂] (5)

Sólido amarelo claro. Rendimento: 90%. *Análise elementar calculada para C₃₆H₄₄MoN₂O₈ (728,69):* C, 59,34; H, 6,09; N, 3,84%. *Análise elementar experimental:* C, 58,99; H, 6,18; N, 3,64%. IV (KBr, cm⁻¹): 3440 (br), 3064 (w), 3021 (w), 2963 (w), 2922 (w), 2857 (w), 1654 [vs, ν_{assim}(COO)], 1641 [vs, ν_{assim}(COO)], 1487 [vs, ν(C=C)], 1466 (w), 1446 (m), 1420 (w), 1383 (w), 1318 (w), 1294 [m, ν(C-O)], 1200 (w), 1175 (w), 1157 (w), 1096 (w), 1057 (m), 1033 (w), 983 (w), 956 (m), 948 (w), 906 [s, ν_{sim}(Mo=O)], 878 [vs, ν_{assim}(Mo=O)], 815 (w), 768 (m), 753 (m), 742 (m), 707 (m), 697 (w), 669 (w), 649 (w), 622 (w), 615 (w), 538 (w), 475 (w), 430 (w), 398 (w), 363 (w), 332 (w). Raman (cm⁻¹): 3067, 3029, 2978, 2957, 2919, 2819, 1596, 1581, 1462, 1418, 1304, 1202, 1185, 1159, 1110, 1102, 1065, 1035, 1004, 990, 955, 946, 909, 889, 816, 757, 719, 649, 619, 546, 461, 399, 365, 325, 296, 264, 248, 231, 184, 128, 97. ¹H-NMR (300 MHz, D₂O, SiMe₄, ppm): δ = 7,29 (múltiplos sinais sobrepostos, 20H, aromáticos), 2,99 (24H, NMe₄).

[NMe₄]₂[WO₂(C₁₄H₁₀O₃)₂·2H₂O (6)

Sólido branco. Rendimento: 88%. *Análise elementar calculada para C₃₆H₄₈WN₂O₁₀ (852,63):* C, 50,71; H, 5,67; N, 3,29. *Análise elementar experimental:* C, 50,56; H, 5,98; N, 3,74%. IV (KBr, cm⁻¹): 3619 (m), 3434 (br), 3084 (w), 3063 (w), 3020 (m), 2962 (w), 2922 (w), 1661 [vs, ν(COO)], 1650 [vs, ν(COO)], 1631 (s), 1487 [vs, ν(C=C)], 1466 (w), 1446 (m), 1420 (w), 1403 (w), 1383 (w), 1347 (m), 1332 (m), 1320 (m), 1293 [m, ν(C-O)], 1222 (w), 1203 (w), 1174 (w),

1157 (w), 1096 (w), 1087 (w), 1057 (m), 1033 (m), 1003(w), 989 (w), 974 (vw), 956 (m), 948 (m), 926 (m), 919 [m, $\nu_{\text{sim}}(\text{Mo}=\text{O})$], 880 [vs, $\nu_{\text{assim}}(\text{Mo}=\text{O})$], 856 (w), 847 (w), 817 (m), 812 (m), 784 (w), 767 (m), 754 (m), 743 (m), 707 (s), 696 (m), 673 (w), 653 (w), 623 (m), 615 (m), 604 (m), 544 (m), 489 (w), 475 (w), 463 (w), 427 (w), 398 (w), 385 (w), 367 (w), 359 (w), 326 (m), 295 (m). ^1H -NMR (300 MHz, D_2O , SiMe_4 , ppm): δ = 7,37 (múltiplos sinais sobrepostos, 20H, aromáticos), 3,01 (24H, NMe_4).

$[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7)

Sólido amarelo claro. Rendimento: 94%. *Análise elementar calculada para $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{MoN}_2\text{O}_{16}$ (692,56): C, 38,27; H, 6,71; N, 4,06%. *Análise elementar experimental: C, 39,24; H, 7,28; N, 4,11%. IV (KBr, cm^{-1}): 3424 (br), 3019(w), 3013 (w), 2954 (w), 2932 (w), 2857 (w), 1618 [vs, $\nu_{\text{assim}}(\text{COO})$], 1487 [vs, $\nu(\text{C}=\text{C})$], 1433 (w), 1403 (s), 1383 [(m, $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$], 1318 (m), 1296(w), 1244 (w), 1213 (w), 1153 (m), 1119 (s), 1088 (w), 1069 (s), 1048 (w), 1000 (m), 957 (m), 948 (s), 912 [m, $\nu_{\text{sim}}(\text{Mo}=\text{O})$], 878 [m, $\nu_{\text{assim}}(\text{Mo}=\text{O})$], 847 (w), 825 (m), 806 (w), 761 (w), 676 (w), 611 (m), 593 (m), 540 (w), 430 (w), 370 (w), 311 (w). Raman (cm^{-1}): 3355, 3034, 2966, 2939, 2860, 2829, 1607, 1455, 1426, 1405, 1345, 1297, 1248, 1230, 1175, 1149, 1119, 1096, 1068, 1045, 1025, 999, 952, 923, 899, 854, 827, 810, 755, 682, 608, 582, 559, 531, 512, 481, 458, 432, 408, 377, 296, 279, 267, 247, 279, 267, 247, 226, 201, 160, 125, 100. ^1H NMR (300 MHz, D_2O , SiMe_4 , ppm): δ = 4,00 (m, H^3); 3,90 (m, H^5); 3,40 (m, H^4); 2,19 (m, $\text{H}^{6,\text{eq}}$); 1,91(tq, $\text{H}^{2,\text{eq}}$); 1,74 (td, $\text{H}^{2,\text{ax}}$); 1,60 ($\text{H}^{6,\text{ax}}$). ^{13}C NMR (500 MHz, SiMe_4 , ppm): δ = 188,02 (C^7); 92,09 (C^1); 78,10 (C^4); 73,31 (C^3); 69,88 (C^5); 43,54 (C^6); 39,69 (C^2).**

$[\text{NMe}_4]_2[\text{WO}_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8)

Sólido branco. Rendimento: 86%. *Análise elementar calculada para $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{WN}_2\text{O}_{14}$ (762,46): C, 34,66; H, 6,08; N, 3,67. *Análise elementar experimental: C, 34,83; H, 6,56; N, 3,65%. IV (KBr, cm^{-1}): 3418 (br), 3019 (m), 3013 (m), 2955 (m), 2926 (m), 2837 (w), 2784 (w), 2737 (w), 2679 (w), 2567 (w), 2511 (w), 2464 (w), 2150 (w), 1844 (w), 1644 [vs, $\nu_{\text{assim}}(\text{C}=\text{O})$], 1528 (w), 1487 [vs, $\nu(\text{C}=\text{C})$], 1444 (m), 1403 (s), 1396 (s), 1368 [(s, $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$], 1349 (s), 1297 [m, $\nu(\text{C}-\text{O})$], 1261 (m), 1249 (m), 1216 (m), 1157 (m), 1120 (s), 1089 (s), 1068 (s), 1050 (s), 1000 (m), 970 (m), 957 (s), 948 (vs), 921 [s, $\nu_{\text{sim}}(\text{Mo}=\text{O})$], 872 [(s, $\nu_{\text{assim}}(\text{Mo}=\text{O})$], 853 (s), 827 (s), 808 (m), 762 (m), 676 (s), 613 (s), 595 (s), 549 (s), 496 (m), 457 (m), 431 (m), 390 (m), 366 (m) 301 (m), 278 (m). Raman (cm^{-1}): 3378, 3033, 2984, 2960, 2929, 2825, 1655, 1456, 1429, 1293, 1244, 1174, 1157, 1117, 1098, 1045, 1001, 952, 925, 877, 854, 828, 806, 755, 676, 596, 537, 458, 433, 414, 366, 274,**

234, 167, 106, 85. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O , SiMe_4 , ppm): δ = 4,01 (m, H^3); 3,90 (m, H^5); 3,40 (m, H^4); 2,14 (m, $\text{H}^{6,\text{eq}}$); 1,90 (m, $\text{H}^{2,\text{eq}}$); 1,76 (m, $\text{H}^{2,\text{ax}}$); 1,60 ($\text{H}^{6,\text{ax}}$). $^{13}\text{C NMR}$ (500 MHz, SiMe_4 , ppm): δ = 188,84 (C_7OOH); 91,45 (C^1); 78,32 (C^4); 73,40 (C^3); 69,88 (C^5); 42,50(C^6); 39,74 (C^2).

$[\text{NMe}_4]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1a)

A uma solução aquosa (18 mL) do complexo $[\text{NMe}_4]_2[\text{MoO}_2(3,4\text{-Hdhd})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (0,10 g; 0,163 mmol) foram adicionados 7 equivalentes de HNO_3 (0,08 mL; 1,14 mmol) e a solução resultante foi deixada em agitação durante 48 h a 50 °C. Findo este tempo a mistura obtida foi centrifugada e o sobrenadante evaporado num evaporador rotativo, obtendo-se o um sólido amarelo claro.

Análise elementar calculada para $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_{15}$ (632,24): C, 22,80; H, 4,46; N, 4,43%. *Análise elementar experimental:* C, 23,11; H, 4,78; N, 4,28%. IV (KBr, cm^{-1}): 3447 (br), 3038 (w), 2936 (w), 1719 (w), 1665 [vs, $\nu_{\text{assim}}(\text{C}=\text{O})$], 1577 (w), 1545 (w), 1483 [s, $\nu(\text{C}=\text{C})$], 1384 [s, $\nu_{\text{sim}}(\text{C}=\text{O})$], 1351 (w), 1325 (w), 1308 (w), 1288 (w), 1263 (w), 948 [s, $\nu_{\text{sim}}(\text{Mo}=\text{O})$], 926 [s, $\nu_{\text{assim}}(\text{Mo}=\text{O})$], 799 [m, $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$], 538 (w), 472 (w), 427 (w), 382 (w).

Zn-Al- NO_3 (9)

O material foi preparado por coprecipitação, seguindo o procedimento descrito na literatura^[42].

Uma solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6,84 g; 23 mmol) e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (4,50 g; 12 mmol) em água DD (60 ml) foram adicionadas gota a gota, sob atmosfera de azoto e com agitação vigorosa, a uma solução 50% NaOH (5,6 g; 70 mmol) e NaNO_3 (3,4 g; 40 mmol) em água DD (60 ml). O gel resultante foi deixado em agitação a 85°C durante 18h. Findo este tempo o gel pastoso resultante foi deixado arrefecer à temperatura ambiente, filtrado, lavado várias vezes com água DD e guardado como uma suspensão aquosa num frasco fechado (volume total ca. 100 ml). Para análise, foi retirada uma porção de 20 mL desta suspensão, filtrou-se e secou-se à temperatura ambiente sob pressão reduzida num excicador de vácuo.

Análise elementar calculada para $[\text{Zn}_{3,86}\text{Al}_2(\text{OH})_{11,72}](\text{NO}_3)_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (674,74): Zn, 37,41; Al, 8,00. *Análise elementar experimental:* Zn, 37,48; Al, 8,03%. IV (KBr, cm^{-1}): 3472 (br), 2063 (w), 1762 (m), 1617 (br), 1431 (sh), 1383 (vs), 826 (w), 681 (s, br), 615 (m), 558 (sh), 425 (s), 316 (m). Raman (cm^{-1}): 3400, 1400, 1055, 717, 551, 488, 255, 206.

Mg-Al-NO₃ (10)

O LDH precursor foi preparado por coprecipitação, seguindo o procedimento descrito na literatura^[43].

Uma solução (100 mL) de Mg(NO₃)₂•6H₂O (12,310 g; 48 mmol) e Al(NO₃)₃•9H₂O (9,000 g; 24 mmol) ([Mg²⁺] = 0,50 M, [Al³⁺] = 0,25 M) em água DD foi adicionada a um balão contendo água DD (150 mL) com agitação mecânica, utilizando um Metrohm 776 Dosimat, sob corrente de azoto. O pH da mistura foi mantido a 10 com uma solução NaOH ([NaOH] = 2 M) utilizando um Metrohm Model 718 Stat Titrino a operar no modo STAT. A mistura resultante foi envelhecida a 70 °C durante 44h. O precipitado obtido foi filtrado, lavado várias vezes com água DD e guardado como uma mistura aquosa num recipiente fechado (volume total 100 mL). Para análise foram filtrados 20 mL desta mistura e o sólido resultante foi seco em vácuo à temperatura ambiente.

Análise elementar calculada para [Mg₄Al₂(OH)₁₂](NO₃)_{1.74}(CO₃)_{0.13}•4.5H₂O: Mg, 17,61; Al, 9,78; C, 0,28; H, 3,83; N, 4,41. *Análise elementar experimental:* Mg, 17,5; Al, 9,8; C, 0,37; H, 3,57; N, 4,44%. IV (KBr, cm⁻¹): 3587 (sh), 3487 (br), 1635 (m), 1383 (vs), 826 (m), 670 (sh), 605 (s), 409 (s). Raman (cm⁻¹): 1053, 713, 550, 469.

Li-Al-Cl (11)

O material foi preparado por coprecipitação, seguindo o procedimento descrito na literatura^[44].

Al(OH)₃•nH₂O (5g; fase gibbsite) foi disperso numa solução de água DD contendo 6 equivalentes de LiCl ([LiCl] = 12 M; 25 mL). A suspensão foi aquecida numa autoclave com revestimento de Teflon a 90 °C durante 48 h. O precipitado obtido foi filtrado, lavado várias vezes com água DD e seco em vácuo à temperatura ambiente.

Análise elementar calculada para [LiAl₂(OH)₆]Cl•2H₂O: Li, 2,96; Al, 23,02; H, 4,3. *Análise elementar experimental:* Li, 2,99; Al, 22,75; H, 3,98%. IV (KBr, cm⁻¹): 3550 (sh), 3451 (vs), 1625 (m), 944 (vs), 752 (s), 604 (s), 531 (vs), 457 (sh), 395 (sh), 377 (vs). Raman (cm⁻¹): 3562, 3508, 3453, 3407, 1008, 953, 862, 745, 595, 569, 464, 394, 370, 355, 250, 219, 140.

Zn-Al-Mo(50) (12)

O LDH precursor Zn-Al-NO₃ (**9**) (0,430 g; 0,72 mmol) foi adicionado a uma solução do complexo **1** (0,656 g; 1,08 mmol) e KOH (0,061 g; 1,08 mmol) em água DD à temperatura ambiente (volume total de 40 mL), e a mistura foi agitada com aquecimento a 50 °C durante 18 h.

O sólido alaranjado resultante foi filtrado, lavado várias vezes com água DD, e seco em vácuo a 50 °C.

Análise elementar calculada para $[\text{Zn}_{3,22}\text{Al}_2(\text{OH})_{10,44}](\text{Mo}_2\text{O}_5(3,4\text{-dhb})_2)_{0,33}(\text{MoO}_2(3,4\text{-dhb})_2)_{0,23}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Zn, 25,66; Al, 6,58; Mo, 10,41; C, 11,48; H, 2,92. *Análise elementar experimental*: Zn, 25,68; Al, 6,58; Mo, 10,44; C, 11,45; H, 2,38. IV (KBr, cm^{-1}): 3440 (br), 1624 (sh), 1587 (m), 1531 (s), 1493 (m), 1420 (m), 1385 (s), 1287 (s), 1271 (sh), 1217 (w), 1121 (w), 1089 (w), 934 (sh), 897 (m), 830 (sh), 802 (m), 753 (w), 658 (m), 620 (m), 563 (sh), 426 (s), 320 (m). Raman (cm^{-1}): 3057, 2979, 2922, 1586, 1492, 1416, 1382, 1322, 1284, 1242, 1122, 930, 892, 840, 800, 753, 662, 636, 552, 499, 423, 371, 235, 204. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP/MAS NMR (500 MHz, SiMe_4 , ppm): δ = 174,36 ($-\text{CO}_2^-$); 155,23 ($\text{C}^{3,4}$); 127,20 ($\text{C}_{\text{aromático}}$); 124,40 ($\text{C}_{\text{aromático}}$); 114,95 ($\text{C}_{\text{aromático}}$).

Zn-Al-W(50) (13)

O LDH precursor Zn-Al- NO_3 (**9**) (0,200 g; 0,33 mmol) foi adicionado a uma solução do complexo **2** (0,697 g; 0,99 mmol) em água DD à temperatura ambiente (volume total de 20 mL), e a mistura foi agitada com aquecimento a 50 °C durante 18 h. O sólido verde claro resultante foi filtrado, lavado várias vezes com água DD, e seco em vácuo a 50 °C.

Análise elementar calculada para $[\text{Zn}_{3,67}\text{Al}_2(\text{OH})_{11,34}](\text{Mo}_2\text{O}_5(3,4\text{-dhb})_2)_{0,33}(\text{MoO}_2(3,4\text{-dhb})_2)_{0,20}\cdot 11\text{H}_2\text{O}$: Zn, 23,46; Al, 5,21; W, 13,26; C, 8,60; H, 3,55. *Análise elementar experimental*: Zn, 23,90; Al, 5,37; W, 13,10; C, 8,80; H, 3,58. IV (KBr, cm^{-1}): 3431 (br), 1622(m), 1589 (m), 1497 (m), 1427 (m), 1383 (m), 1365 (m), 128 (m), 1222 (w), 1119 (w), 1100 (w), 952 (shl), 924 (m), 801 (m), 786 (m), 737 (w), 668 (w), 621 (m), 555 (m), 426 S), 323 (w).

Mg-Al-Mo(50) (14)

O LDH precursor Mg-Al- NO_3 (**10**) (0,150 g; 0,26 mmol) foi adicionado a uma solução do complexo **1** (0,221 g; 0,35 mmol) em água DD à temperatura ambiente (volume total de 42 mL), e a mistura foi agitada com aquecimento a 50 °C durante 15 h. O sólido esverdeado resultante foi filtrado, lavado várias vezes com água DD, e seco em vácuo a 50 °C.

Análise elementar calculada para $[\text{Mg}_{3,84}\text{Al}_2(\text{OH})_{11,68}](\text{Mo}_2\text{O}_5(3,4\text{-dhb})_2)_{0,05}(\text{MoO}_2(3,4\text{-dhb})_2)_{0,56}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$: Mg, 10,98; Al, 6,35; Mo, 7,45; C, 12,07; H, 4,90. *Análise elementar experimental*: Mg, 10,80; Al, 6,25; Mo, 7,23; C, 12,24; H, 3,47. IV (KBr, cm^{-1}): 3424 (br), 1629 (m), 1586 (m), 1533 (m), 1495 (m), 1420 (m), 1385 (m), 1285 (m), 1271 (m), 1198 (w), 1120 (w), 934 (shl), 895 (m), 835 (w), 802 (m), 665 (m), 558 (w), 446 (sh), 390 (sh). Raman (cm^{-1}): 1608, 1553, 1507, 1468, 1409, 1337, 1281, 1231, 1150, 1104, 1036.

Li-Al-Mo(100)A (15)

O LDH precursor Li-Al-Cl (**11**) (0,250 g; 1,15 mmol) foi adicionado a uma solução do complexo **1** (1,772 g; 2,875 mmol) em água DD à temperatura ambiente (volume total de 15 mL), e a mistura foi agitada em refluxo durante 18 h. O sólido cor-de-laranja resultante foi filtrado, lavado várias vezes com água DD, e seco em vácuo a 50 °C.

Análise elementar calculada para $[\text{Li}_{0,97}\text{Al}_2(\text{OH})_6](\text{Mo}_2\text{O}_5(3,4\text{-dhb})_2)_{0,17}(\text{MoO}_2(3,4\text{-dhb})_2)_{0,17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Li, 1,59; Al, 12,74; Mo, 11,55; C, 13,50; H, 4,29. *Análise elementar experimental*: Li, 1,58; Al, 12,70; Mo, 11,60; C, 13,52; H, 4,25. IV (KBr, cm^{-1}): 3423 (br), 1616 (m), 1588 (m), 1536 (m), 1490 (m), 1457 (w), 1420 (m), 1387 (m), 1330 (w), 1287 (m), 1270 (w), 1220 (w), 1199 (w), 1175 (w), 1123 (w), 1090 (w), 1023 (w), 946 (shl), 934 (m), 920 (m), 900 (m), 863 (w), 829 (w), 797 (m), 755 (m), 662 (m), 600 (w), 534 (m), 455 (w), 398 (m), 379 (m). Raman (cm^{-1}): 3056, 1915, 1586, 1491, 1415, 1384, 1321, 1283, 930, 892, 662, 502, 370, 238, 206. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP/MAS NMR (500 MHz, SiMe_4 , ppm): δ = 174,55 ($-\text{CO}_2^-$); 156,20 ($\text{C}^{3,4}$); 127,30 ($\text{C}_{\text{aromático}}$); 124,36 ($\text{C}_{\text{aromático}}$); 115,43 ($\text{C}_{\text{aromático}}$).

Desintercalação do LDH Li-Al-Mo(100)A

A uma solução de Na_2CO_3 (0,5 g; 4,7 mmol) em 10 mL de D_2O foi adicionado Li-Al-Mo(100)A (0,250 g) e a mistura resultante deixada em agitação durante 14 h à temperatura ambiente. Findo este tempo, a mistura foi filtrada e uma porção do sobrenadante amarelo acastanhado foi reservado para análise.

^1H NMR (300 MHz, D_2O , SiMe_4 , ppm): δ = 6,33 (d, J = 8,1 Hz, dímero- H^5); 6,50 (d, J = 8,7 Hz, monómero H^5); 6,83 (d, J = 2,1 Hz, dímero- H^2); 6,98 (dd, J = 2,1, 8,1 Hz, dímero- H^6); 7,12 (br, monómero- $\text{H}^2,6$). Análises por ICP-AES, da solução e do sólido filtrado, indicam que 75% dos átomos de Mo no material inicial **15** foram trocados para a solução.

Li-Al-Mo(100)B (16)

O LDH precursor Li-Al-Cl (**11**) (0,250 g; 1,15 mmol) foi adicionado a uma solução do complexo **1** (0,532 g; 0,86 mmol) em água DD à temperatura ambiente (volume total de 10 mL), e a mistura foi agitada em refluxo durante 18 h. O sólido cor-de-laranja resultante foi filtrado, lavado várias vezes com água DD, e seco em vácuo a 50 °C.

Análise elementar calculada para $[\text{Li}_{0,80}\text{Al}_2(\text{OH})_6](\text{Mo}_2\text{O}_5(3,4\text{-dhb})_2)_{0,10}(\text{MoO}_2(3,4\text{-dhb})_2)_{0,08} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$: Li, 1,75; Al, 17,05; Mo, 8,49; C, 9,57; H, 4,48. *Análise elementar experimental*:

Li, 1,75; Al, 17,00; Mo, 8,39; C, 9,48; H, 4,11. IV (KBr, cm^{-1}): 3477 (br), 1632 (m), 1588 (m), 1535 (m), 1494 (m), 1421 (m), 1389 (m), 1316 (w), 1288 (m), 1271 (w), 1241 (w), 1202 (w), 1121 (w), 1093 (w), 1017 (w), 935 (m), 921 (m), 901 (m), 828 (w), 795 (m), 755 (m), 662 (m), 600 (w), 533 (m), 457 (w), 394 (m), 378 (m). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP/MAS NMR (500 MHz, SiMe_4 , ppm): δ = 174,48 ($-\text{CO}_2^-$); 156,12 ($\text{C}^{3,4}$); 127,01 ($\text{C}_{\text{aromático}}$); 124,17 ($\text{C}_{\text{aromático}}$); 115,16 ($\text{C}_{\text{aromático}}$).

Li-Al-Mo(50)A (17)

O LDH precursor Li-Al-Cl (**11**) (0,250 g; 1,15 mmol) foi adicionado a uma solução do complexo **1** (1,063 g; 1,725 mmol) em água DD à temperatura ambiente (volume total de 15 mL), e a mistura foi agitada a 50 °C durante 18 h. O sólido cor-de-laranja resultante foi filtrado, lavado várias vezes com água DD, e seco em vácuo a 50 °C.

Análise elementar calculada para $[\text{Li}_{0,87}\text{Al}_2(\text{OH})_6](\text{Mo}_2\text{O}_5(3,4\text{-dhhb})_2)_{0,16}(\text{MoO}_2(3,4\text{-dhhb})_2)_{0,10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Li, 1,56; Al, 13,94; Mo, 10,41; C, 11,30; H, 4,57. *Análise elementar experimental*: Li, 1,57; Al, 14,10; Mo, 10,40; C, 11,37; H, 4,08. IV (KBr, cm^{-1}): 3446 (br), 1623 (m), 1588 (m), 1534 (m), 1491 (m), 1420 (m), 1387 (m), 1316 (w), 1286 (m), 1272 (w), 1202 (w), 1120 (w), 1017 (w), 933 (m), 919 (m), 899 (w), 827 (w), 796 (m), 755 (m), 662 (m), 600 (w), 533 (vs), 459 (w), 396 (m), 379 (m). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP/MAS NMR (500 MHz, SiMe_4 , ppm): δ = 174,40 ($-\text{CO}_2^-$); 156,03 ($\text{C}^{3,4}$); 127,06 ($\text{C}_{\text{aromático}}$); 124,24 ($\text{C}_{\text{aromático}}$); 115,22 ($\text{C}_{\text{aromático}}$).

Li-Al-Mo(50)B (18)

O LDH precursor Li-Al-Cl (**11**) (0,250 g; 1,15 mmol) foi adicionado a uma solução do complexo **1** (0,532 g; 0,86 mmol) em água DD à temperatura ambiente (volume total de 10 mL), e a mistura foi agitada a 50 °C durante 18 h. O sólido cor-de-laranja resultante foi filtrado, lavado várias vezes com água DD, e seco em vácuo a 50 °C.

Análise elementar calculada para $[\text{Li}_{0,88}\text{Al}_2(\text{OH})_6](\text{Mo}_2\text{O}_5(3,4\text{-dhhb})_2)_{0,12}(\text{MoO}_2(3,4\text{-dhhb})_2)_{0,05}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Li, 1,99; Al, 17,60; Mo, 9,08; C, 9,32; H, 4,28. *Análise elementar experimental*: Li, 2,03; Al, 18,00; Mo, 9,30; C, 9,39; H, 3,99. IV (KBr, cm^{-1}): 3477 (br), 1624 (m), 1587 (m), 1535 (m), 1493 (m), 1485 (m), 1421 (m), 1389 (m), 1317 (w), 1288 (m), 1271 (w), 1220 (w), 1201 (w), 1122 (w), 1090 (w), 1017 (w), 935 (m), 920 (m), 901 (m), 828 (w), 794 (m), 755 (m), 663 (m), 600 (w), 533 (s), 457 (w), 395 (s), 378 (s), 303 (w). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP/MAS NMR (500 MHz, SiMe_4 , ppm): δ = 174,40 ($-\text{CO}_2^-$); 156,05 ($\text{C}^{3,4}$); 127,05 ($\text{C}_{\text{aromático}}$); 124,22 ($\text{C}_{\text{aromático}}$); 115,10 ($\text{C}_{\text{aromático}}$).

Li-Al-Mo(50)C (19)

O LDH precursor Li-Al-Cl (**11**) (0,100 g; 0,46 mmol) foi adicionado a uma solução do complexo **1** (0,709 g; 1,15 mmol) numa mistura EtOH/H₂O (85:15) à temperatura ambiente (volume total de 26 mL), e a mistura foi agitada a 50 °C durante 18 h. O sólido cor-de-laranja resultante foi filtrado, lavado várias vezes com água DD, e seco em vácuo a 50 °C.

Análise elementar calculada para [Li_{0,78}Al₂(OH)₆](Mo₂O₅(3,4-dhb)₂)_{0,03}(MoO₂(3,4-dhb)₂)_{0,22}·7H₂O: Li, 1,36; Al, 13,51; Mo, 6,73; C, 10,53; H, 5,43. *Análise elementar experimental:* Li, 1,36; Al, 13,50; Mo, 6,46; C, 10,24; H, 4,99. IV (KBr, cm⁻¹): 3475 (br), 1617 (m), 1588 (m), 1534 (m), 1494 (m), 1421 (m), 1385 (m), 1319 (w), 1287 (m), 1271 (w), 1215 (w), 1202 (w), 1121 (w), 1093 (w), 1017 (w), 936 (m), 918 (m), 899 (m), 827 (m), 793 (m), 750 (m), 663 (m), 601 (w), 533 (s), 458 (w), 401 (s), 380 (s). ¹³C{¹H} CP/MAS NMR (500 MHz, SiMe₄, ppm): δ = 170,50 (-CO₂⁻); 156,01 (C^{3,4}); 126,64 (C_{aromático}); 124,11 (C_{aromático}); 114,99 (C_{aromático}).

Li-Al-(3,4-Hdhd) (20)

O LDH precursor Li-Al-Cl (**11**) (0,250 g; 1,15 mmol) foi adicionado a uma solução do ligando 3,4-H₂dhb (1,80 g; 11,76 mmol) e KOH (0,660 g; 11,76 mmol) em água DD à temperatura ambiente (volume total de 10 mL), e a mistura foi agitada em refluxo durante 18 h. O sólido cor-de-laranja resultante foi filtrado, lavado várias vezes com água DD, e seco em vácuo a 50 °C.

Análise elementar calculada para [LiAl₂(OH)₆](C₇H₅O₄)·1,1Al(OH)₃·6H₂O: Li, 1,37; Al, 16,57; C, 16,65; H, 5,19. *Análise elementar experimental:* Li, 1,22; Al, 16,33; Mo, 9,30; C, 16,82; H, 4,73. IV (KBr, cm⁻¹): 3476 (br), 1645 (m), 1585 (m), 1505 (s), 1424 (m), 1375 (s), 1274 (s), 1204 (w), 1097 (shl), 1017 (m), 953 (m), 798 (m), 751 (s), 671 (s), 528 (vs), 377 (s). ¹³C{¹H} CP/MAS NMR (500 MHz, SiMe₄, ppm): δ = 177,51 (-CO₂⁻); 150,10 (C^{3,4}); 127,08 (C_{aromático}); 121,04 (C_{aromático}); 114,15 (C_{aromático}); 111,34 (C_{aromático}).

MoO₂Cl₂(DMF)₂ (21)

Uma mistura contendo ácido molíbdico MoO₃·nH₂O (10,0 g; 69,5 mmol) e HCL (6M, 100mL, 600 mmol) em agitação foi aquecida a uma temperatura perto do ponto de ebulição até o MoO₃ ficar quase todo dissolvido; de seguida a mistura foi arrefecida e filtrada. Adicionou-se DMF recém destilado (25 mL) ao filtrado e o precipitado microcristalino resultante foi recolhido por filtração, lavado com acetona (50 mL) e seco sob vácuo.

Sólido branco. Rendimento: 88%. *Análise elementar calculada para* $C_6H_{14}N_2Cl_2MoO_4$ (345,03): C, 20,89; H, 4,09; N, 8,12. *Análise elementar experimental*: C, 20,49; H, 3,89; N, 7,95. IV (KBr, cm^{-1}): 2947 (m), 1653 (vs), 1488 (m), 1434 (vs), 1374 (vs), 1246 (s), 1118 (s), 1055 (m), 1008 (m), 942 (vs), 902 (vs), 683 (vs), 416 (m), 397 (s), 389 (s), 378 (s), 338 (s). Raman (cm^{-1}): 3016, 2986, 2942, 2827, 1646, 1493, 1436, 1425, 1376, 1120, 938, 905, 865, 689, 683, 419, 390, 378, 311, 260, 225, 150, 127, 85. 1H RMN (300 MHz, CD_2Cl_2 , $SiMe_4$, ppm): δ = 7.89 (s, 1H), 2.84 (s, 3H), 2.75 (s, 3H). ^{13}C CP MAS NMR: δ = 167,3 (C=O), 38,4 (N-Me), 32,1 (N-Me).

[PPh₄]₂[MoO₂(NCS)₄] (22)

O complexo foi sintetizado por um método já descrito na literatura^[45].

Adicionou-se lentamente 20 mL de uma solução de HCl (1M) a uma solução aquosa de Na_2MoO_4 (1,03 g; 5 mmol) e KNCS (2,10 g; 22 mmol). Após uma hora de reacção foi adicionada uma solução (25 mL) de PPh_4Cl (4,0 g; 11 mmol) em diclorometano e a mistura reaccional agitada fortemente durante 5 min. O sólido que precipita da fase orgânica foi isolado, lavado com éter dietílico e seco em vácuo.

Sólido amarelo. Rendimento: 64%. *Análise elementar calculada para* $C_{52}H_{40}P_2N_4S_4MoO_2$ (1039,04): C, 60,11; H, 3,88; N, 5,39; S, 12,34; Mo, 9,23. *Análise elementar experimental*: C, 60,01; H, 4,01; N, 5,18; S, 12,52; Mo, 9,02. IV (KBr, cm^{-1}): 2098 (s), 2054 (s), 1586 (w), 1483 (m), 1443 (w), 1435 (m), 1388 (sh), 1338 (w), 1314 (w), 1260 (w), 1187 (w), 1166 (w), 1109 (s), 1027 (w), 996 (m), 973 (sh), 920 (s), 883 (s), 847 (w), 749 (w), 741 (w), 720 (s), 686 (s), 615 (w), 526 (vs), 483 (w), 459 (w), 431 (sh), 387 (m), 279 (w). Raman (cm^{-1}): 3173, 3146, 3061, 2995, 2976, 2097, 2051, 1587, 1439, 1190, 1166, 1110, 1098, 1028, 1001, 920, 886, 877, 850, 828, 724, 708, 679, 616, 533, 482, 386, 283, 254, 216, 200.

MoO₂(NCS)₂(di-*t*Bu-bipy) (23)

Adicionaram-se 45 mL de diclorometano anidro ao complexo $[PPh_4][MoO_2(NCS)_4]$ (22) (1,35 g; 1.30 mmol) e 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-bipiridina (0,265 g; 1.30 mmol) previamente secos sob vácuo a 65 °C. A solução resultante foi deixada sob agitação durante 4h 30 min.; de seguida adicionaram-se 45 mL de éter dietílico com a consequente formação de precipitado. O shlenk (vaso reaccional) foi arrefecido em azoto líquido e a solução filtrada e concentrada. A esta solução foi adicionado hexano levando à precipitação do sólido pretendido que foi isolado, lavado com hexano e seco sob vácuo.

Sólido amarelo. Rendimento: 88%. *Análise elementar calculada para* $C_{20}H_{24}N_4S_2MoO_2$ (512,50): C, 46,87; H, 4,72; N, 10,93; S, 12,51; Mo, 18,72. *Análise elementar experimental*: C, 46,58; H, 4,92; N, 10,74; S, 12,68; Mo, 18,58. IV (KBr, cm^{-1}): 3423 (br), 3112 (sh), 3056 (w), 2969 (m), 2935 (sh), 2909 (sh), 2868 (w), 2343 (w), 2011 (vs), 1868 (w), 1830 (w), 1792 (w), 1614 (s), 1544 (m), 1483 (m), 1463 (w), 1435 (w), 1413 (s), 1364 (m), 1339 (sh), 1302 (w), 1293 (w), 1265 (w), 1248 (m), 1201 (w), 1157 (sh), 1128 (sh), 1120 (w), 1108 (m), 1078 (w), 1026 (sh), 1021 (m), 997 (sh), 977 (w), 934 (s), 903 (vs), 844 (m), 777 (sh), 751 (sh), 738 (w), 718 (sh), 690 (w), 605 (m), 552 (m), 526 (m), 482 (w), 423 (w), 397 (w), 374 (w), 310 (sh), 303 (w). Raman (cm^{-1}): 3100, 3079, 3064, 2979, 2932, 2908, 2865, 2789, 2721, 2045, 2004, 1612, 1544, 1491, 1464, 1439, 1415, 1372, 1313, 1293, 1275, 1249, 1200, 1129, 1029, 1001, 980, 932, 902, 850, 804, 718, 680, 668, 606, 554, 488, 415, 374, 235, 207.

23-DMSO

Adicionou-se 50 μ L de DMSO (0,7 mmol) ao complexo $MoO_2(NCS)_2(di-tBu-bipy)$ (**23**) (5,1 mg; $9,95 \times 10^{-3}$ mmol) e a solução resultante foi deixada em agitação a 80 °C durante 6h. A solução final foi analisada por IV.

IV (KBr, cm^{-1}): 3396 (br), 2995 (m), 2911 (m), 2813 (sh), 2589 (w), 2268 (w), 2065 (s), 1653 (m), 1617 (m), 1544 (w), 1489 (w), 1437 (s), 1405 (s), 1369 (sh), 1339 (sh), 1311 (m), 1253 (w), 1204 (w), 1123 (m), 1047 (s), 1030 (sh), 934 (m), 932 (w), 903 (m), 850 (sh), 769 (w), 700 (m), 699 (m), 617 (m), 555 (w), 516 (w), 473 (w), 383 (s), 333 (s), 304 (sh).

23-TBHP

Adicionou-se 0,5 mL de TBHP (5,5 M em decano, 2,75 mmol) ao complexo $MoO_2(NCS)_2(di-tBu-bipy)$ (**23**) (9,2 mg; 0,018 mmol) e a solução resultante foi deixada em agitação a 55 °C durante 6h. Findo este tempo, precipitado amarelo foi recuperado por filtração, lavado várias vezes com pentano e seco à temperatura ambiente.

IV (KBr, cm^{-1}): 3375 (br), 2967 (m), 2872 (w), 1718 (sh), 1617 (s), 1560 (m), 1550 (w), 1535 (w), 1517 (w), 1483 (w), 1458 (w), 1436 (w), 1412 (s), 1364 (w), 1372 (w), 1278 (m), 1251 (w), 1205 (m), 1123 (w), 1108 (w), 1071 (w), 1059 (w), 1035 (w), 1025 (w), 996 (sh), 942 (vs), 902 (m), 889 (w), 875 (w), 862 (s), 846 (w), 803 (sh), 745 (m), 720 (w), 677 (w), 658 (m), 604 (w), 589 (m), 530 (m), 448 (w), 429 (w), 403 (sh), 328 (w).

Mo₂O₅(NCS)₂(di-*t*Bu-bipy)₂ (24)

Adicionaram-se 45 mL de diclorometano anidro a **22** (1,35 g; 1.30 mmol) e 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-bipiridina (0,265 g; 1.30 mmol) previamente secos sob vácuo a 65 °C. A solução resultante foi deixada sob agitação durante 24 h seguido da adição de 45 mL de éter dietílico com a consequente formação de precipitado. O shlenk (vaso reaccional) foi arrefecido em azoto líquido e a solução filtrada e concentrada. A esta solução foi adicionado hexano levando à precipitação do sólido pretendido que foi isolado, lavado com hexano e seco sob vácuo.

Sólido cor-de-laranja. Rendimento: 65%. *Análise elementar calculada para* C₃₈H₄₈N₆S₂Mo₂O₅ (924,84): C, 49,35; H, 5,23; N, 9,09; S, 6,93; Mo, 20,75. *Análise elementar experimental*: C, 49,52; H, 5,44; N, 9,01; S, 7,02; Mo, 20,60. IV (KBr, cm⁻¹): 3421 (br), 3215 (sh), 3071 (w), 2965 (s), 2905 (w), 2869 (w), 2523 (sh), 2389 (sh), 2049 (vs), 2004 (s), 1612 (s), 1546 (s), 1485 (w), 1479 (w), 1462 (w), 1441 (w), 1411 (s), 1366 (m), 1304 (m), 1267 (sh), 1249 (m), 1201 (m), 1155 (w), 1120 (w), 1108 (m), 1079 (w), 1026 (s), 1020 (s), 997 (w), 934 (s), 903 (vs), 848 (s), 769 (s), 746 (w), 739 (w), 716 (w), 690 (sh), 665 (sh), 607 (s), 550 (m), 527 (w), 512 (w), 482 (w), 434 (sh), 421 (sh), 407 (sh), 374 (w), 321 (m). Raman (cm⁻¹): 3099, 3079, 2978, 2931, 2908, 2865, 2789, 2721, 2076, 2060, 2045, 2004, 1612, 1544, 1491, 1464, 1440, 1415, 1371, 1314, 1274, 1250, 1201, 1128, 1029, 933, 902, 850, 804, 718, 680, 668, 553, 483, 374, 302, 235, 207.

Zn-Al-BDC (25)

O material foi sintetizado por troca iônica, a partir do material precursor (**9**), por um método descrito na literatura^[46].

A uma suspensão de ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (0,53 g; 2,16 mmol, isto é, cerca de 30% em excesso em relação à quantidade teórica requerida para a troca completa dos aniões nitrato), em DMF (25 mL), a 70 °C, adicionou-se uma solução de KOH (0,25 g; 4,32 mmol) em 20 mL de água. Posteriormente, adicionou-se uma suspensão aquosa de Zn-Al-NO₃ (**9**) (33 mL, 1.0 g LDH) e a mistura ficou em agitação durante 48 h, a 50 °C. O sólido obtido foi isolado por filtração, lavado várias vezes com água DD e seco à temperatura ambiente num excicador.

Análise elementar calculada para [Zn_{3,15}Al₂(OH)_{10,3}](C₁₂H₆N₂O₄)·5,5H₂O: Zn, 24,36; Al, 6,93; C, 18,51; N, 3,60; H, 3,86. *Análise elementar experimental*: Zn, 23,90; Al, 6,88; C, 18,42; N, 3,66; H, 3,60. IV (KBr, cm⁻¹): 3396 (br), 1613 (vs), 1594 (sh), 1559 (w), 1540 (sh), 1471 (w), 1390 (vs), 1305 (sh), 1259 (sh), 1247 (w), 1160 (w), 1136 (w), 1037 (m), 952 (shl), 840 (m), 775 (m), 726 (sh), 620 (m), 564 (w), 426 (vs), 399 (w), 326 (w). Raman (cm⁻¹): 3400, 3188, 3081, 1596,

1494, 1406, 1386, 1366, 1316, 1287, 1263, 1239, 1145, 1041, 860, 809, 671, 649, 553, 412, 310, 107, 85. ^{13}C CP MAS RMN: δ = 120,7; 131,5; 134,5; 140,9; 149,1 (C-bipy); 169,3 (CO_2).

Zn-Al-BDC/Mo (26)

O precursor Zn-Al-BDC (**25**) (0,350 g; 0,45 mmol em BDC) foi previamente seco em vácuo a 150 °C durante 4h, findas as quais foi adicionado CH_2Cl_2 anidro (20 mL) e a suspensão resultante deixada em agitação durante 15 min. O complexo **22** (0,873 g; 0,84 mmol) foi então adicionado sob corrente de azoto e a mistura laranja deixada a reagir em refluxo durante 24h. O produto sólido foi isolado por filtração e lavado várias vezes com CH_2Cl_2 quente e seco a vácuo a 50 °C.

Análise elementar calculada para $[\text{Zn}_{3,1}\text{Al}_2(\text{OH})_{10,2}](\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4)(\text{MoO}_2)_{0,2}(\text{NCS})_{0,6}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$: Zn, 26,06; Al, 6,94; Mo, 2,47; C, 19,46; H, 2,75; N, 4,68; S, 2,47. *Análise elementar experimental*: Zn, 26,1; Al, 5,84; Mo, 2,38; C, 19,58; H, 3,08; N, 4,53; S, 2,48 %. IV (KBr, cm^{-1}): 3418 (br), 2085 (s), 1612 (s), 1595 (sh), 1556 (m), 1472 (w), 1440 (sh), 1397 (sh), 1382 (m), 1303 (w), 1260 (w), 1161 (w), 1135 (w), 1108 (w), 1038 (m), 1000 (sh), 944 (sh), 865 (sh), 842 (m), 776 (m), 725 (w), 709 (sh), 688 (w), 672 (w), 621 (m), 561 (w), 528 (sh), 426 (s), 334 (w), 320 (w). Raman (cm^{-1}): 3079, 2092, 2077, 2061, 1597, 1494, 1404, 1367, 1315, 1286, 1263, 1239, 1144, 1043, 1000, 939, 862, 807, 671, 648, 551, 416, 311.

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{di-}t\text{Bu-bipy})$ (27)

O complexo foi preparado por um método semelhante ao já descrito na literatura para complexos semelhantes^[47].

Foi adicionada 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-bipiridina (0,537 g; 2,0 mmol), sob corrente de azoto, a uma solução de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ (0,686 g; 2,0 mmol) em THF/MeCN à temperatura ambiente. Ao fim de 2 horas a solução foi evaporada e o sólido lavado com hexano e seco sob vácuo.

Rendimento: 69%. *Análise elementar calculada para* $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{MoO}_2$ (467,25): C, 46,27; H, 5,18; N, 6,00; Mo, 20,53. *Análise elementar experimental*: C, 46,40; H, 5,33; N, 5,91; Mo, 20,32. IV (KBr, cm^{-1}): 3459 (br), 2969 (s), 2926 (m), 2874 (m), 1612 (s), 1547 (m), 1487 (m), 1469 (w), 1464 (w), 1412 (s), 1367 (w), 1305 (w), 1252 (m), 1203 (w), 1160 (w), 1133 (w), 1124 (w), 1075 (w), 1029 (m), 1026 (m), 940 (vs), 908 (vs), 852 (s), 778 (w), 741 (w), 719 (w), 607 (w), 553 (m), 423 (w), 406 (w), 376 (w), 346 (s).

MoO₂Cl₂(THF)₂ (28)

MoO₂Cl₂ (0,40 g; 2 mmol) foi deixado a secar num schlenk a pressão reduzida durante 30 min. Findo este tempo foi adicionado THF (40 mL) anidro e a mistura resultante foi deixada em agitação a 50 °C até à total dissolução do sólido.

Zn-Al-NO₃ (29)

Uma solução de Zn(NO₃)₂·6H₂O (19,63 g; 66 mmol) e Al(NO₃)₃·9H₂O (12,38 g; 33 mmol) em água DD (100 ml) foram adicionadas a uma velocidade de 1 mL min⁻¹ a água DD (150 mL) usando um Metrohm 776 Dosimat. O pH da mistura foi mantido a 8-9 com uma solução de NaOH (2 M) doseada por um Metrohm Model 718 Stat Titrino a operar no modo STAT. O gel resultante foi deixado em agitação a 50 °C durante 5 h. Findo este tempo o gel pastoso resultante foi deixado arrefecer à temperatura ambiente, filtrado, lavado várias vezes com água DD e guardado como uma suspensão aquosa num frasco fechado (volume total ca. 100 ml). Para análise, foi retirada uma porção de 20 mL desta suspensão, filtrou-se e secou-se à temperatura ambiente sob pressão reduzida num excicador de vácuo.

Análise elementar calculada para [Zn_{4,3}Al₂(OH)_{12,6}](NO₃)_{1,8}(CO₃)_{0,1}·5H₂O (757,08): Zn, 36,98; Al, 7,10; C, 0,16; H, 3,00%. *Análise elementar experimental:* Zn, 37,10; Al, 7,05; C, 0,20; H, 2,80%. IV (KBr, cm⁻¹): 3451 (br), 1613 (br), 1383 (vs), 825 (m), 707 (br), 605 (s), 555 (sh), 425 (s), 313 (m).

Zn-Al-BDC (30)

O material foi sintetizado por troca iónica, a partir do material precursor (28), por um método descrito na literatura^[46].

A uma suspensão de ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico (0,80 g; 3,3 mmol, isto é, cerca de 65% em excesso em relação à quantidade teórica requerida para a troca completa dos aniões nitrato), em DMF (25 mL), a 70 °C, adicionou-se uma solução de KOH (0,38 g, 6,6 mmol) em 20 mL de água. Posteriormente, adicionou-se uma suspensão aquosa de Zn-Al-NO₃ (28) (26 mL, 1,5 g LDH) e a mistura ficou em agitação durante 48 h, a 50 °C. O sólido obtido foi isolado por filtração, lavado várias vezes com água DD e seco à temperatura ambiente a pressão reduzida num excicador.

Análise elementar calculada para [Zn_{4,3}Al₂(OH)_{12,6}](C₁₂H_{6,5}N₂O₄)_{1,3}·6H₂O: Zn, 28,90; Al, 5,55; C, 19,26; N, 3,74; H, 3,42. *Análise elementar experimental:* Zn, 28,90; Al, 5,53; C, 19,9; N,

3,70; H, 3,43. IV (KBr, cm^{-1}): 1612 (vs), 1594 (sh), 1558 (w), 1473 (w), 1380 (vs), 1247 (w), 1160 (w), 1133 (w), 1037 (m), 840 (m), 775 (m), 619 (m), 561 (w), 426 (vs), 325 (w).

Zn-Al-BDC/Cu (31)

O LDH precursor $\text{Zn}_2\text{Al-BDC}$ (**25**) (0,62 g; 0,80 mmol) foi previamente seco durante 2 h a 150 °C sob vácuo. Após este tempo foi adicionado $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,150 g; 0,88 mmol) continuando o processo de secagem por mais 15 min. a 100 °C. Foi então adicionado etanol (40 mL) e a suspensão verde foi deixada em agitação à temperatura ambiente durante 19 h. O produto sólido foi isolado por filtração e lavado várias vezes com EtOH e seco sob vácuo a 50 °C.

Sólido branco levemente esverdeado. *Análise elementar calculada para* $[\text{Zn}_{3,15}\text{Al}_2(\text{OH})_{10,3}](\text{bipy}(\text{COO})_2)(\text{CuCl}_2)_{0,6} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{0,6}$: Zn, 26,22; Al, 6,87; Cu, 4,85; C, 20,18; H, 2,55; N, 3,57. *Análise elementar experimental*: Zn, 25,98; Al, 6,67; Cu, 4,52; C, 20,34; H, 2,78; N, 3,69. IV (KBr, cm^{-1}): 3370 (br), 1615 (s), 1557 (s), 1472 (w), 1380 (s), 1302 (w), 1259 (w), 1226 (w), 1162 (w), 1134 (w), 1038 (m), 952 (shl), 842 (w), 776 (m), 709 (w), 618 (w), 563 (w), 425 (s), 322 (w). Raman (cm^{-1}): 3379, 3080, 1595, 1491, 1314, 1281, 1136, 861. UV (diluído em MgO; λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 755 (13254).

Cu(bipy)Cl₂ (32)

O complexo foi sintetizado por um método já descrito na literatura^[48].

A uma solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,171 g; 1 mmol; 15 mL de metanol) foi adicionada uma solução de 2,2'-bipiridina (0,156 g; 1 mmol; 15 mL de etanol) e a mistura resultante deixada em agitação durante 2 h à temperatura ambiente. Findo este tempo a mistura foi deixada a 0 °C até se formar um precipitado esverdeado. O solvente foi deixado evaporar à temperatura ambiente.

Sólido verde muito claro. Rendimento: 91%. *Análise elementar calculada para* $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Cu}$ (290,64): C, 41,33; H, 2,77; N, 9,64; Cu, 21,86. *Análise elementar experimental*: C, 41,18; H, 2,81; N, 9,48; Cu, 21,68. IV (KBr, cm^{-1}): 3108 (w), 3090 (w), 3068 (w), 3051 (w), 3036 (w), 3011 (w), 1999 (w), 1971 (w), 1904 (w), 1875 (w), 1809 (w), 1745 (w), 1652 (w), 1611 (m), 1601 (s), 1574 (m), 1566 (s), 1550 (w), 1496 (m), 1473 (vs), 1445 (vs), 1328 (m), 1317 (m), 1286 (w), 1247 (m), 1218 (w), 1168 (m), 1158 (m), 1116 (m), 1076 (w), 1058 (m), 1042 (w), 1024 (m), 1015 (m), 972 (w), 908 (m), 804 (w), 776 (vs), 750 (w), 729 (vs), 659 (m), 650 (m), 635 (s), 375 (w), 418 (s), 304 (m), 288 (m), 269 (w), 257 (m). Raman (cm^{-1}): 3394, 3205, 3135, 3077, 3029, 2993, 1601, 1567, 1495, 1435, 1328, 1301, 1289, 1270, 1250, 1160, 1057, 1024, 804, 771, 650,

371, 292, 254, 192, 177, 128. UV (diluído em MgO; λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$): 372 (26882), 708 (14124).

Bibliografia

- [1] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6th ed., (1992) Saunders College Publishing, Cap. 20, 514-517.
- [2] J.S. Johnson, D.A. Evans, *Acc. Chem. Res.*, 33 (2000) 325.
- [3] A.N. Fitch, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 109 (2004) 133.
- [4] A.N. Fitch, *The High Resolution Powder Diffraction Beam Line at ESRF in European Powder Diffraction: Epdic IV, Pts 1 and 2*; Transtec Publications Ltd, Zurich-Uetikon, 1996; Vol. 228, pp 219-221.
- [5] A. Boulton, D. Louer, *J. Appl. Crystallogr.*, 37 (2004) 724.
- [6] T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, *Mater. Sci. Forum*, (2001) 378-381, 118-123, WinPLOTTR [February 2008], A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7).
- [7] J. Rodríguez-Carvajal, *FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis*, Abstract of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France (1990) p. 127.
- [8] Laugier, J.; Bochu, B. *CHECKCELL, A Software Performing Automatic Cell/Space Group Determination*, Collaborative Computational Project Number 14 (CCP14), Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'Ecole Supérieure de Physique de Grenoble (INPG): Grenoble, France, 2000.
- [9] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, *Nucl. Instr.*, 3 (1958) 223.
- [10] R.L. Snyder, J. Fiala, H.J. Bunge, *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction*, IUCr Monographs on Crystallography, Oxford University Press, Cornwall, U.K., 2000, Vol. 10.
- [11] J. Gonzales-Platas, J. Rodríguez-Carvajal, GFourier versão 04.06, Março 2007.
- [12] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, A. Guagliardi, C. Giacovazzo, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.*, 32 (1999) 339.
- [13] A.J.F. Ferreira, *Síntese e Caracterização de Titanossilicatos Microporosos*, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, 1997.
- [14] J.C. Cezar, F.C. Vicentin, H.C.N. Tolentino, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 22 (2000) 363.
- [15] M.S.S. Balula, *Síntese e estudos de polioxotungstatos do tipo Keggin com interesse catalítico*, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, 2003.
- [16] M. Pillinger, *EXAFS Studies of Polyoxometalates and Polyoxometalate-Pillared Layered Double Hydroxides*, Tese de Doutorado, Universidade de Southampton, 1994.
- [17] I.O. Mazali, *EXAFS como técnica de caracterização estrutural de materiais: fundamentos teóricos e aplicações*, monografias LQES, Universidade Estadual de Campinas.
- [18] A. Kodre, I. Arcon, J.P. Gornilsek, *Acta Chim. Slov.*, 51 (2004) 1.
- [19] H. Bertagnolli, T.S. Ertel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 45.
- [20] A. Tenderholt, B. Hedman, K.O. Hodgson. *PySpline: A Modern, Cross-Platform Program for the Processing of Raw Averaged XAS Edge and EXAFS Data*, in *AIP Proceedings of the 13th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS13)*, 2007.
- [21] N. Binsted, EXCURV98, CCLRC Daresbury Laboratory computer program, 1998.
- [22] S.J. Gurman, N. Binsted, I. Ross, *J. Phys. C*, 17 (1984) 143.
- [23] S.J. Gurman, N. Binsted, I. Ross, *J. Phys. C*, 19 (1986) 1845.
- [24] K.A. Carrado, J.E. Foreman, R.E. Botto, R. E. Winans, *Chem. Mater.*, 5 (1993) 472.
- [25] L. Ukrainczyk, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, S.A. Boyd, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 2668.

- [26] C.A.S. Barbosa, A.M.D.C. Ferreira, V.R.L. Constantino, A.C.V. Coelho, *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.*, 42 (2002) 15.
- [27] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.*, 26 (1993) 615.
- [28] APEX2, *Data Collection Software Version 2.1-RC13*, Bruker AXS, Delft, The Netherlands, 2006.
- [29] SAINTPlus *Data Reduction and Correction Program v. 6.01*©, B.A., Madison, Wisconsin, USA 1997-98.
- [30] G.M. Sheldrick, *SADABS v.2.01*, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program (1998) Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
- [31] R. Hoof, *Collect: Data Collection Software*, Delft, The Netherlands, Nonius B. V., 1998
- [32] Z. Otwinowski, W. Minor, in *Methods in Enzymology*, eds. C. W. Carter Jr. and R. M. Sweet, Academic Press, New York, Editon edn., 1997, vol. 276, p. 307.
- [33] R.H. Blessing, *Acta Cryst. A*, 51 (1995) 33.
- [34] R.H. Blessing, *J. Appl. Crystallogr.*, 30 (1997) 421.
- [35] G.M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, 1997.
- [36] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. A*, 64 (2008) 112.
- [37] G. M. Sheldrick, S.-., Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, 1997. G.M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, 1997.
- [38] P. van der Sluis, A.L. Spek, *Acta Cryst. A*, 46 (1990) 194.
- [39] A.L. Spek, *Acta Cryst. A*, 46 (1990) C34.
- [40] A.L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, 36 (2003) 7.
- [41] W.P. Griffith, H.I.S. Nogueira, B.C. Parkin, R.N. Sheppard, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1995) 1775.
- [42] J. Evans, M. Pillinger, J. Zhang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996) 2963.
- [43] B.F. Sels, D.E. de Vos, P.J. Grobet, F. Pierard, F. Kirsch-De Mesmaeker, P.A. Jacobs, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 11114.
- [44] K.A. Tarasov, D. O'Hare, V.P. Isupov, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 1919.
- [45] Arzoumanian, R. Lopez, G. Agrifoglio, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 3177.
- [46] S. Gago, M. Pillinger, A.A. Valente, T.M. Santos, J. Rocha, I.S. Goncalves, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 5422.
- [47] F.E. Kuhn, A.D. Lopes, A.M. Santos, E. Herdtweck, J.J. Haider, C.C. Romao, A.G. Santos, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 151 (2000) 147.
- [48] F.P. Canhota, G.C. Salomao, N.M.F. Carvalho, O.A.C. Antunes, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 182.